ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZU PHASENUMWANDLUNGEN IN ROSTSCHICHTEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Martin Stratmann

aus Essen

Düsseldorf

1982

ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZU PHASENUMWANDLUNGEN IN ROSTSCHICHTEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Martin Stratmann

aus Essen

Düsseldorf

1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 1982

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-J. Engell
2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. W. Schultze

Die vorliegende Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Engell durchgeführt. Für die Aufnahme in das Institut und die vielseitigen, fruchtbaren Anregungen, die ich während der Durchführung der Arbeit erhielt, danke ich ihm herzlich.

Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. K. Bohnenkamp für seine ständige Diskussionsbereitschaft sowie für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern des Institutes, insbesondere der Arbeitsgruppe für Korrosionsforschung, die mir durch ihre Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit geholfen haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Zusammenfassung der in der Literatur publizierten Ergebnisse und Zielsetzung der eigenen Arbeit 5

2.1. Phasenanalysen von Rostschichten 5
2.2. Untersuchungen zu Phasenumwandlungen der Eisen-Oxidhydrate 6
2.3. Zielsetzung der eigenen Arbeit 9

3. Experimentelle Durchführung 11

3.1. Abscheidung der Eisenschichten 11
3.2. Atmosphärische Korrosion der Eisenschichten 13
3.3. Elektrochemische Untersuchung der Rostschichten 15
3.4. Weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der Korrosionsschichten 18

4. Ergebnisse und Diskussion 20

4.1. Charakterisierung der Schicht vor der elektrochemischen Untersuchung 20
4.2. Reduktion 22
4.2.1. als Funktion des Potentials 23
4.2.2. als Funktion der Fe^{2+}-Konzentration 30
4.2.3. als Funktion des pH 33
4.2.4. als Funktion des gewählten Elektrolyten 36
4.3. Diskussion des Reduktionsverhaltens 37
4.3.1. Diskussion der Ergebnisse der magnetischen Messungen 37
4.3.2. Diskussion des Reaktionsablaufes 46
4.3.2.1. Modellvorstellung 46
4.3.2.2. Experimentelle Überprüfung des Modells 49
4.3.2.3. Zusammenfassende Darstellung des Reduktionsverhaltens 57

4.4. Oxidation 61
4.4.1. vor der Bildung von Fe_3O_4 61
4.4.2. während der Bildung von Fe_3O_4 65
4.4.3. nach der Bildung von Fe_3O_4 74
4.4.4. durch Luftsauerstoff 77
4.5. Diskussion des Oxidationsverhaltens 79
4.5.1. vor der Bildung von Fe_3O_4 79
4.5.2. während und nach der Bildung von Fe_3O_4 81
4.5.3. im Hinblick auf Modelle der Passivierung des Eisens 90

5. Bedeutung der Ergebnisse für die Interpretation des Ablaufes der atmosphärischen Korrosion 93

6. Zusammenfassung 95

Anhang: Literaturverzeichnis

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535714_0108

1. Einleitung

Die atmosphärische Korrosion von Eisen ist ein elektrochemischer Prozeß, der nur in Gegenwart eines Elektrolyten, d.h. bei genügender Befeuchtung der Metalloberfläche abläuft [1, 2]. Man nimmt an, daß zu Beginn der Korrosion als Reaktionsprodukte hydratisierte Fe^{2+}-Ionen entstehen, die in einer Folgereaktion durch den Luftsauerstoff zu Fe^{3+} aufoxidiert und als Oxide, Hydroxide bzw. Oxidhydrate ausgefällt werden. So bildet sich nach einiger Zeit eine dicke, poröse Rostschicht, die die Metalloberfläche zu einem großen Teil abdeckt und deren Struktur einen großen Einfluß auf den Fortgang der Korrosion hat.

Abbildung (1) zeigt schematisch den Zustand einer korrodierenden Probe nach Bildung der Oxidschicht. Nach üblicher Vorstellung werden die bei der anodischen Auflösung des Eisens (1) zurückbleibenden Elektronen von der kathodischen Sauerstoffreduktion (2) abgeführt (Abbildung 1a) [1]:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\ e^- \qquad (1)$$

$$1/2\ O_2 + H_2O + 2\ e^- \longrightarrow 2\ OH^- \qquad (2)$$

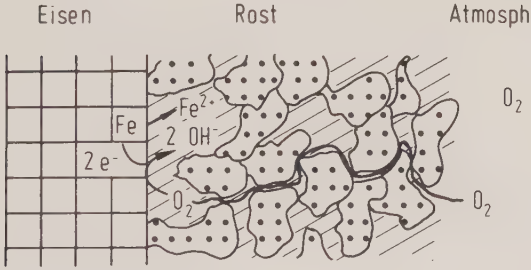


Abb. 1a: Modell der atmosphärischen Korrosion unter Annahme der O_2-Reduktion als kathodischer Teilreaktion

Folglich muß der Sauerstoff durch die Korrosionsschicht bis hin zur metallischen Eisenoberfläche diffundieren, bevor er reagieren

kann. Das Wachsen der Rostschicht ist mit einer Verlängerung des Diffusionsweges und so mit einer zunehmenden Hemmung der kathodischen Teilreaktion und einem Abfall der Korrosionsgeschwindigkeit verbunden. Sind die Poren der Korrosionsschicht in Zeiten hoher Befeuchtung mit Wasser gefüllt, so sollte die Sauerstoffdiffusion noch weiter erschwert werden und somit die Korrosionsgeschwindigkeit nasser Proben relativ kleine Werte erreichen.

Nach einem alternativen, von Evans[3-5] entwickelten Modell ist die Sauerstoffreduktion nicht die einzige kathodische Teilreaktion (Abbildung 1b). Evans diskutiert als ebenfalls mögliche Reaktion die Reduktion der in der Rostschicht enthaltenen Eisen(III)-Oxidhydrate zu reduzierten Eisen(II,III)-Oxiden. Diese Reaktion (3), die mit einer anodischen Eisenauflösung (Gleichung 1) verbunden ist, sollte bevorzugt in Zeiten hoher Befeuchtung ablaufen, in denen die Sauerstoffdiffusion klein ist. Das resultierende Fe(II,III)-Oxid ist nach Evans Fe_3O_4:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\ e^- \qquad (1)$$

$$Fe^{2+} + 8\ FeOOH + 2\ e^- \longrightarrow 3\ Fe_3O_4 + 4\ H_2O \qquad (3)$$

In der anschließenden Periode der Austrocknung der Poren kommt es nach Evans zu einer Reoxidation des in (3) gebildeten Magnetits durch den Sauerstoff der Atmosphäre (4), da dieser nun leichter in die Rostschicht diffundieren kann:

$$3\ Fe_3O_4 + 3/4\ O_2 + 9/2\ H_2O \longrightarrow 9\ FeOOH \qquad (4)$$

Nach Evans besitzen die Rostschichten also keine hemmende Wirkung, sie stellen vielmehr einen Oxidationsspeicher dar, der in Zeiten niedriger Befeuchtung durch Sauerstoff regeneriert wird und in Zeiten hoher Befeuchtung die Gegenelektrode (Eisen) zu oxidieren vermag.

Zur Bedeutung des von Evans entwickelten Modells läßt sich folgendes sagen:

1. Die langsame Sauerstoffdiffusion ist nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Korrosion.
2. Das Modell setzt einen Wechsel von feuchten und trockenen

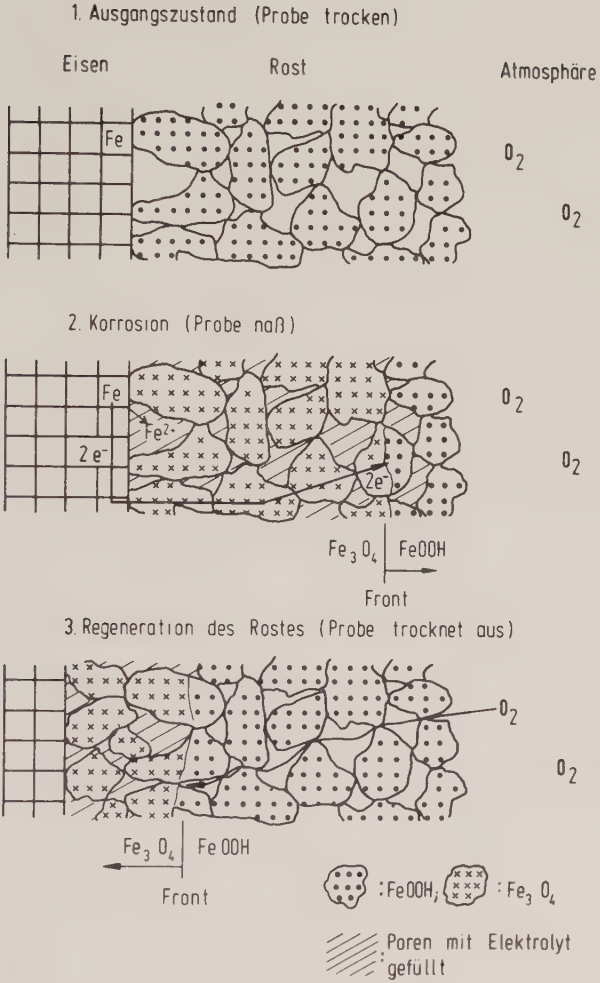


Abb. 1b: Modell der atmosphärischen Korrosion nach Evans (3-5)

Perioden voraus, der mit den zeitlich nacheinander ablaufenden Reaktionen (3) und (4) verbunden ist. Dieser Wechsel führt über die ständigen Phasenumwandlungen zu einer Veränderung der Porenstruktur und eventuell auch der Phasenzusammensetzung. So werden die Besonderheiten der atmosphärischen Korrosion gegenüber der kontinuierlich ablaufenden Korrosion in wäßrigen Elektrolytlösungen zu erklären versucht.

3. Die von Evans postulierten Reaktionen können von der chemischen Zusammensetzung der Oxid-Schicht abhängen. Das würde vielleicht das unterschiedliche Korrosionsverhalten unlegierter Stähle und kupferhaltiger Stähle des CorTen-Typs erklären, die auch nur unter Bedingungen der atmosphärischen Korrosion beobachtet wurden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Klärung der Frage, ob Rostschichten Eigenschaften besitzen, die den von Evans entwickelten Vorstellungen entsprechen. Insbesondere ist zu fordern:

1. Die Rostschichten müssen in einem Potentialbereich zu reduzieren sein, der positiver als das Gleichgewichtspotential der Fe/Fe^{2+}- Elektrode ist.
2. Die Reduktionsströme und die damit verbundenen Reduktionsstrommengen müssen groß genug sein, damit die Rostreduktion für die atmosphärische Korrosion von Bedeutung ist.
3. Das während der Reduktion gebildete Produkt muß leicht zum Ausgangsprodukt zu reoxidieren sein, um eine größere Zahl von Reduktions-Oxidations-Zyklen zu ermöglichen.

2. Zusammenfassung der in der Literatur publizierten Ergebnisse und Zielsetzung der eigenen Arbeit

Es sollen zunächst Phasenanalysen von Rostschichten, die unter Bedingungen der atmosphärischen Korrosion entstanden, zusammengefaßt werden, um anschließend die in der Literatur publizierten Ergebnisse zu Phasenumwandlungen bei darartigen Eisenoxiden zu diskutieren.

2.1. Phasenanalyse von Rostschichten

Eine quantitative Phasenanalyse von Rostschichten ist wegen des geringen Kristallisationsgrades bislang nur unzureichend durchzuführen. Bei den in den publizierten Arbeiten am häufigsten angewandten röntgenographischen Verfahren zeigen Proben, die einer aggressiven SO_2-haltigen Atmosphäre ausgesetzt waren, einen Gehalt an Lepidokrokit (γ-FeOOH) von 20-40%, an Goethit (α-FeOOH) von 20-25%, an Fe_3O_4 von 0-10% sowie einen röntgenographisch nicht identifizierbaren, d.h. "röntgenamorphen" Anteil von stets 30-50% [6-9]. Akaganeit (β-FeOOH) läßt sich nur nach einer Korrosion in chlorid-haltigen Medien nachweisen, zur Stabilisierung des β-FeOOH scheinen Chlorid-Ionen erforderlich zu sein.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen ergeben zusätzlich einen zum Teil erheblichen Gehalt an δ-FeOOH, die Angaben der verschiedenen Autoren differieren allerdings beträchtlich [9, 10].

Mößbauerspektroskopische Untersuchungen zeigen die Anwesenheit von γ-Fe_2O_3 [11], das röntgenographisch nicht von Fe_3O_4 zu unterscheiden ist und deshalb im allgemeinen unter der Phase Fe_3O_4 aufgeführt wird.

Bei der Untersuchung von Phasenumwandlungen in Korrosionsschichten ist somit von der Anwesenheit von α-FeOOH und γ-FeOOH auszugehen, Fe_3O_4 bzw. γ-Fe_2O_3 können in geringerer Menge vorliegen, die Konzentration an δ-FeOOH sowie die Struktur der röntgenamorphen Verbindungen bleiben unbekannt.

2.2. Untersuchungen zu Phasenumwandlungen der Eisen-Oxidhydrate

Auf die mögliche Reduktion der in der Korrosionsschicht enthaltenen Fe(III)-Oxide weisen bereits die Versuche von Evans [3-5] hin. Er konnte zeigen, daß in einem Element bestehend aus einer Eisenelektrode und einer auf Kupfer abgeschiedenen Rostelektrode die Eisenelektrode die Anode ist und daß sich während der Reaktion die zunächst braune Rostelektrode schwarz verfärbt [3]. Wird die schwarz gewordene Rostschicht mit Sauerstoff in Kontakt gebracht, so verfärbt sie sich erneut braun. Aus diesen Experimenten schloß Evans auf die in Kapitel 1 diskutierte Bildung von Fe_3O_4 aus FeOOH während der Reduktion bzw. auf die erneute Bildung von FeOOH bei der anschließenden Oxidation. Auf der anderen Seite zeigen Experimente [19-21], bei denen während der atmosphärischen Korrosion einer Eisenprobe der Sauerstoff aus der Gasphase entfernt wird, daß dann zwar eine Umwandlung des in der Korrosionsschicht enthaltenen γ-FeOOH in Fe_3O_4 nach den Reaktionen (1) und (3) möglich ist, eine Reoxidation des Magnetit zu γ-FeOOH konnte hingegen nicht beobachtet werden.

Die mögliche Reduktion von Korrosionsschichten wird von zahlreichen anderen Autoren bestätigt [13-18], die potentiokinetisch gemessene Strom-Spannungs-Kurven an verrosteten Eisenproben angeben. Dabei zeigt sich auch, daß die mit der Rostreduktion verbundenen Ströme größer sind als der Sauerstoffdiffusionsgrenzstrom an einer zu Vergleichszwecken verwendenen blanken Eisenelektrode. Allerdings wurden diese Untersuchungen an einer komplizierten Mischelektrode durchgeführt, die Messungen zur Rostreduktion nur bei Potentialen unterhalb des Gleichgewichtspotentials Fe/Fe^{2+} erlaubt. Die tatsächlichen Reduktionsströme können nur durch eine Extrapolation auf das Korrosionspotential abgeschätzt werden.

Reduktionsversuche von Suzuki [12] an isolierten Rostschichten bestätigen, daß γ-FeOOH reduziert und Magnetit als Reduktionsprodukt gebildet wird. Demgegenüber berichten Cohen und Mitarbeiter [36-45] sowie Schultze [46], daß dünne auf Gold elektrolytisch abgeschiedene γ-FeOOH-Filme nicht zu Fe_3O_4 zu reduzieren sind. Bei der Reduktion der Filme, die bei Potentialen von

-200 mV_H bis -300 mV_H möglich ist, werden ausschließlich Fe^{2+}-Ionen gebildet, die zu einem überwiegenden Teil in den Elektrolyten diffundieren. Ein kleinerer Teil kann in der Schicht als adsorbierte Spezies verbleiben [36]:

$$\gamma\text{-FeOOH} + 3\,H^+ + e^- \longrightarrow Fe^{2+}_{ad.} + H_2O \qquad (5)$$

$$Fe^{2+}_{ad.} \longrightarrow Fe^{2+}_{Lösung} \qquad (5a)$$

Nach den Ergebnissen von Cohen[36] wird die Reduktion des γ-FeOOH beendet, wenn ein bestimmter Adsorptionsgrad des Fe^{2+} überschritten ist.

Formaro[47, 48] untersuchte die Abhängigkeit des Ruhepotentials dünner γ-FeOOH-Filme von der Fe^{2+}-Konzentration. Er beobachtete bei hoher Fe^{2+}-Konzentration eine Abhängigkeit, die nicht mit der Cohen-Reaktion (5) zu erklären ist; dabei findet eine deutliche Anreicherung der Fe^{2+}-Ionen im γ-FeOOH-Film statt. Beide Befunde deutet Formaro über eine Bildung von Fe_3O_4 aus γ-FeOOH und Fe^{2+}:

$$2\ \gamma\text{-FeOOH} + Fe^{2+} \longrightarrow Fe_3O_4 + 2\,H^+ \qquad (6)$$

Die bislang diskutierten Untersuchungen zu Phasenumwandlungen an festen Eisenoxiden werden ergänzt durch eine große Zahl von Publikationen, die sich mit der Chemie der Eisenionen in wäßrigen Lösungen befassen[6, 22-35]. Es ergeben sich in etwa folgende mögliche Umlagerungen (siehe [22, 27] und Abbildung 2): In Abhängigkeit des pH-Bereiches liegt Fe^{2+} in Form des Fe^{2+}-Ions, des $FeOH^+$-Ions bzw. als $Fe(OH)_2$ vor. Bei einer Oxidation dieser Lösungen bilden sich nach Misawa[27] über Zwischenstufen ("green complex I bzw. II") grünlich gefärbte Fe^{2+} und Fe^{3+}-haltige Verbindungen, in chlorid-haltiger Lösung "green rust I", in sulphat-haltiger Lösung "green rust II", eine Verbindung, die als $4Fe(OH)_2 \cdot 2Fe(OH)_3 \cdot FeSO_4$ [22] beschrieben wird.

Bei weiterer schneller Oxidation durch Luftsauerstoff lagert sich "green rust II" in γ-FeOOH um, bei sehr langsamer Oxidation findet eine topotaktische Umlagerung von "green rust II" in Fe_3O_4 statt. Das gebildete γ-FeOOH läßt sich in alkalischer Lösung bei erhöhter Temperatur leicht in α-FeOOH umwandeln.

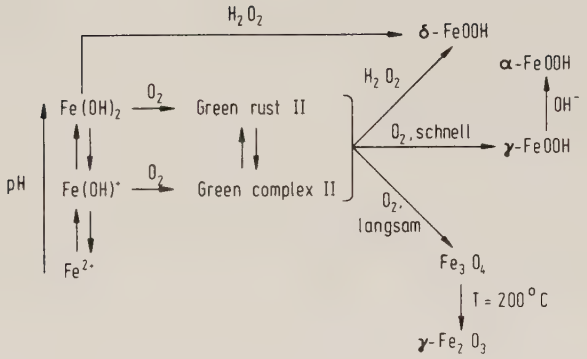


Abb. 2: Reaktionsschema des Fe^{2+}-Ions nach Misawa[27]

Bei einer heftigen Oxidation von $Fe(OH)_2$ mit H_2O_2 wird die Bildung des ferromagnetischen δ-FeOOH beobachtet.

Die Arbeiten geben keine Hinweise auf eine mögliche Oxidation von Fe_3O_4 zu γ-FeOOH. Hingegen ist eine leichte Oxidation von Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3 bei 200 °C möglich [29, 32].

Es sei zum Abschluß darauf hingewiesen, daß Oxidations- und Reduktionsreaktionen der Eisen-Oxide in stark alkalischer Elektrolytlösung eine große Bedeutung für die Eisen/Luft-Batterie besitzen. Die dabei ablaufenden Phasenumwandlungen wurden auch untersucht [49-55], die Aussagen der einzelnen Autoren über die während der Reduktion bzw. Oxidation gebildeten Phasen widersprechen sich allerdings.

2.3. Zielsetzung der eigenen Arbeit

Die in Abschnitt 2.2. diskutierten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Atmosphärisch gebildete Korrosionsschichten bestehen aus α-FeOOH, γ-FeOOH, wenig Fe_3O_4 (bzw. γ-Fe_2O_3) und fraglichen Anteilen an δ-FeOOH.
2. Mit Sicherheit läßt sich das in den Korrosionsschichten enthaltene γ-FeOOH reduzieren, dabei wird die Bildung von Fe_3O_4 beobachtet. Im Gegensatz dazu ist nach Cohen bei der Reduktion dünner γ-FeOOH-Filme keine Bildung von Fe_3O_4 zu beobachten. Hier entsteht ausschließlich Fe^{2+}, das in den Elektrolyten diffundiert.
   Diesem Widerspruch soll in der vorliegenden Arbeit nachgegangen werden.
3. Über die Reoxidation der Verbindung, die durch die Reduktion des γ-FeOOH gebildet wird, erlauben die vorliegenden Arbeiten keine Aussagen. Insbesondere ergeben sich keine Hinweise für die von Evans geforderte Reoxidation von Fe_3O_4 zu γ-FeOOH.
4. Die Arbeiten über die Chemie des Fe^{2+}-Ions im wäßrigen Medium zeigen eine große Zahl von möglichen Fe^{2+}- und Fe^{3+}-haltigen Verbindungen auf, die aber bei der Untersuchung atmosphärischer Korrosionsschichten im allgemeinen nicht nachgewiesen werden.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse soll in der vorliegenden Arbeit zunächst das Reduktionsverhalten der Rostschichten untersucht werden, um zu klären, ob Fe_3O_4 direkt als Reduktionsprodukt aus γ-FeOOH gebildet wird oder ob die Reaktion über Zwischenstufen abläuft. Die Struktur der eventuell auftretenden Zwischenprodukte sollte geklärt werden.

Schließlich soll das Reoxidationsverhalten der Schichten als Funktion des Reduktionsgrades untersucht werden, um die Frage zu beantworten, ob Fe_3O_4 wieder zu γ-FeOOH zu oxidieren ist (Evans) oder ob andere Oxidationsreaktionen ablaufen können.

Zur Untersuchung des Problems werden elektrochemische Messungen an isolierten Rostschichten durchgeführt. Diese sollten kein

metallisches Eisen enthalten, da sonst die Überlagerung der anodischen Eisenauflösung und der kathodischen Rostreduktion zu weniger überschaubaren Verhältnissen führt. Wegen der großen Bedeutung, die Fe_3O_4 in den postulierten Reaktionen besitzt, ist eine in situ Bestimmung des Gehaltes der Probe an Magnetit während der laufenden elektrochemischen Reaktion wünschenswert.

3. Experimentelle Durchführung

Ziel der Probenpräparation ist die Darstellung einer α-Fe-freien Rostschicht, bei der Menge des Oxids und Oxidationsgrad der Eisenionen bekannt sind und die auf einer Gold-Unterlage fest haftet. An dieser Probe sollen elektrochemische Untersuchungen durchgeführt und die Veränderung der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit der zuvor vorgenommenen elektrochemischen Vorbehandlung bestimmt werden.

Hierzu werden in einem ersten Schritt dünne Eisenschichten auf der Goldelektrode elektrolytisch abgeschieden und diese anschließend unter definierten Bedingungen vollständig oxidiert. Dabei ist der Oxidationsgrad zu bestimmen. In einem letzten Schritt erfolgt die elektrochemische Untersuchung und Analyse der Korrosionsschichten auf ihre Zusammensetzung.

3.1. Abscheidung der Eisenschichten

Die elektrolytische Abscheidung des Eisens findet aus einer fast siedenden, sauerstoff- und Fe^{3+}-freien 0,4 molaren $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$-Lösung bei pH-Werten von 6-7 statt.

Zur Herstellung der Lösung wird eine entsprechende Menge des Eisensalzes (Merck, p.a.) unter N_2-Spülung in 1 l H_2O dest. gelöst. Nach Einstellung des pH-Wertes von 6-7 durch Zugabe von NH_4OH läßt man den stets entstehenden Niederschlag an braunem $Fe(OH)_3$ absitzen und drückt die überstehende klare Lösung mit Stickstoff in die Elektrolysezelle (Abbildung 3). Zur Abscheidung der in der Lösung enthaltenen edleren Metallionen als Fe^{2+} dient eine Vorelektrolyse bei -560 mV_H (1 h, i = 50 mA).

Anschließend kann die zuvor in heißer HCl- bzw. heißer H_2SO_4-Lösung gereinigte Gold-Elektrode in die Elektrolysezelle eingebaut werden. Auf der Elektrode ist eine äußere Zone von ca. 2 mm mit einem organischen Lack abgedeckt, um in der mittleren Fläche von 6,7 cm^2 eine gleichmäßige Abscheidung zu gewährleisten. Die Abscheidung findet unter potentiostatischen Bedingungen bei -560 mV_H mit einer Stromdichte von $j \approx -5\ mA/cm^2$ in einem

nicht gerührten Elektrolyten statt. Dabei wird die Gold-Elektrode von beiden Seiten beschichtet. Als Gegenelektrode dient zonengeschmolzenes Reinsteisen mit nur geringen metallischen Verunreinigungen. Die Elektrolysedauer beträgt eine Stunde, die Stromausbeute ca. 100%. Anschließend kann der organische Lack von den Rändern entfernt werden. Da sich zeigte, daß Oberflächenfehler die Korrosion der Eisenschicht stark beeinflussen und zu sehr ungleichmäßigen Korrosionsfilmen führen, wird die Probe nach der Elektrolyse angeätzt. Als günstig erweist sich folgende Badfolge:

1. 2 s: $HF/H_2O_2/H_2O$ = 1:10:10
2. H_2O dest.
3. 10 s: HCl, verdünnt
4. H_2O dest.
5. Methanol mit Spuren HCl
6. Aceton
7. Chloroform

Die Menge des abgeschiedenen Eisens läßt sich über das Gewicht der Probe ermitteln. Es ergeben sich für die in dieser Arbeit diskutierten Proben folgende Werte:

1. F_{Probe} = 6,6 bis 6,7 cm^2
2. m_{Fe} = 34 bis 39 mg Fe
3. d_{Fe} = 6,4 bis 7,4 µm Fe

Die Probenoberfläche ist spiegelnd und zeigt auch unter dem Mikroskop keine Unregelmäßigkeiten.

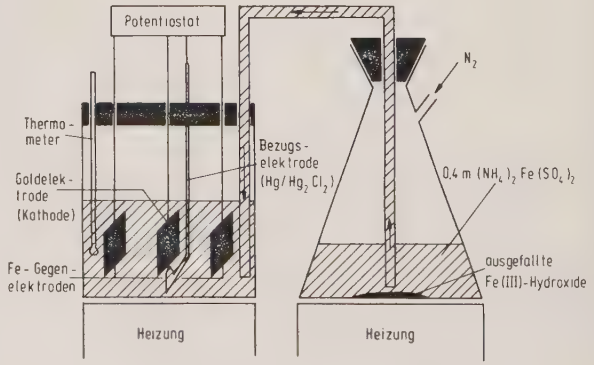


Abb. 3:
Zelle zur elektrolytischen Abscheidung von Eisen auf Gold

3.2. Atmosphärische Korrosion der Eisenschichten

Die wie in Abschnitt 3.1. beschrieben präparierte Probe wird in eine Zelle eingebaut, in der die Korrosion unter definierten Bedingungen durchgeführt und der Oxidationsgrad der Eisenionen bestimmt werden kann [20] (Abbildung 4). Die bis auf ca. 10^{-2} Torr evakuierbare Zelle enthält ein Gaseinleitungssystem, das die Herstellung einer definierten Mischung aus O_2 und SO_2 erlaubt.

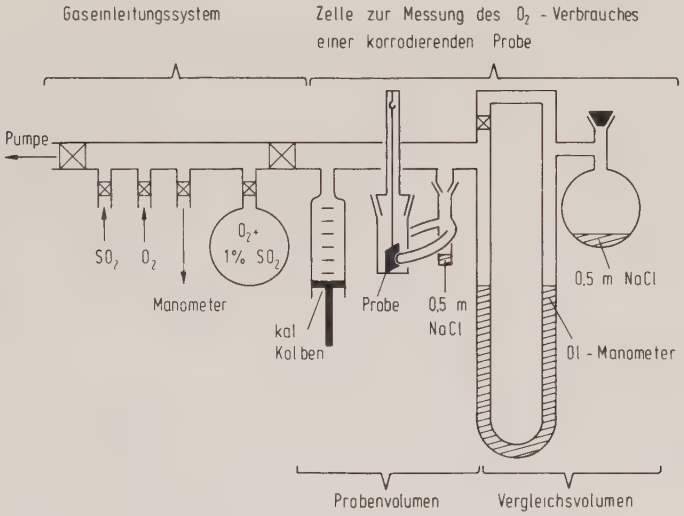


Abb. 4: Zelle zur vollständigen Korrosion der auf Gold abgeschiedenen Eisenfilme

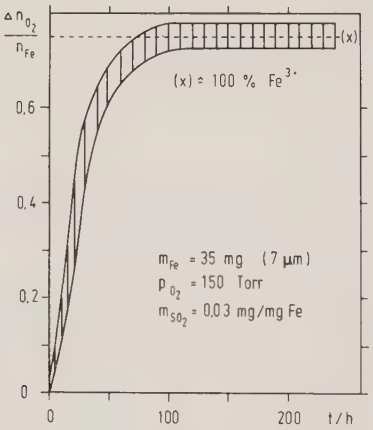
Die restliche Apparatur besteht aus zwei über ein Ölmanometer getrennten Teilen. In die linke Hälfte wird die korrodierende Probe eingebaut, die rechte Hälfte stellt ein Vergleichsvolumen dar. Während der Korrosion verbraucht die Probe Sauerstoff. Der damit verbundene Druckabfall wird durch ein Hereinschieben des kalibrierten Kolbens kompensiert, das Ölmanometer dient als Nullpunktsanzeige. Mit der gegebenen Anordnung läßt sich noch eine Abtragung an metallischem Eisen von 0,03 µm bestimmen.

Zur Erzeugung einer relativen Luftfeuchtigkeit von 99% dient eine 0,5 m NaCl-Lösung, die sich sowohl in dem Proben- als auch in dem Vergleichsvolumen befindet. Nach Einbau der Probe wird die Zelle für einige Minuten evakuiert, anschließend kann das zuvor hergestellte Gasgemisch in die Korrosionszelle strömen, bis ein Druck von 150 Torr O_2 + SO_2 aufgebaut ist.

Probenvolumen und Vergleichsvolumen werden nun getrennt und der Sauerstoffverbrauch der korrodierenden Probe und damit der Oxidationsgrad als Funktion der Zeit bestimmt.

Abbildung 5 zeigt das Ergebnis der Korrosionsversuche. Die verbrauchte Menge an Sauerstoff ist dabei bezogen auf die zuvor abgeschiedene Menge an Eisen. Nach Abbildung 5 ist nach etwa 100 bis 150 h die Korrosion der Eisenschicht beendet, das Eisen ist dabei vollständig in den Oxidationszustand +3 übergegangen.

Abb. 5:
Oxidationsgrad einer korrodierenden Probe in Abhängigkeit der Korrosionsdauer



3.3. Elektrochemische Untersuchung der Rostschichten

Nach vollständiger Oxidation wird die Probe der Korrosionszelle entnommen und elektrochemisch in einer Zelle untersucht, die in Abbildung 6 dargestellt ist.

Die Zelle ist auf 20 °C temperierbar und wird über eine ständige Spülung mit gereinigtem Stickstoff sauerstoffrei gehalten. Die Platin-Gegenelektroden, an denen bei kathodischer Polarisation der Probe eine anodische Sauerstoffentwicklung zu erwarten ist, sind über enge G5-Fritten von dem eigentlichen Probenraum abgetrennt, eine N_2-Spülung sorgt auch hier für einen sauerstoffarmen Elektrolyten. Als Bezugselektrode dient eine $Hg/HgSO_4$-Elek-

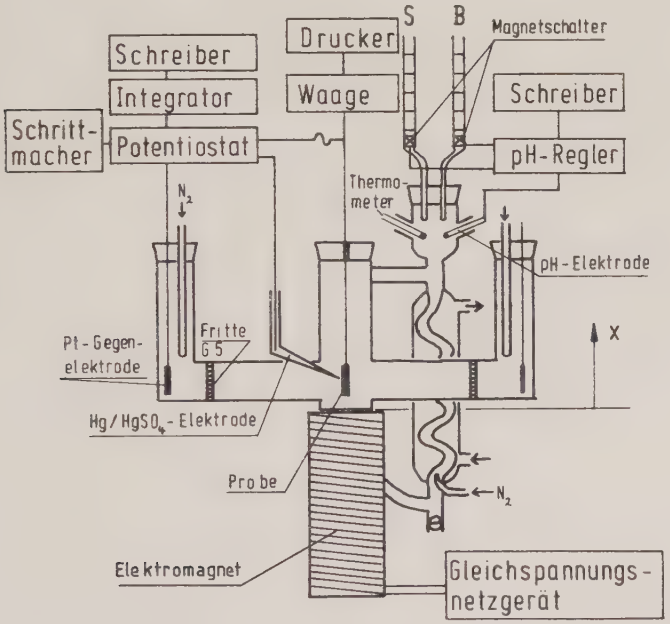


Abb. 6: Zelle zur elektrochemischen und magnetischen Untersuchung der Probe

trode mit einem Potential von +660 mV_H; alle im folgenden angegebenen Potentiale sind aber auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen.

Mit einer Ausnahme wurden alle Versuche in einer 0,2 m Na_2SO_4-Lösung durchgeführt, bei einem Experiment lag eine 0,2 m $NaClO_4$-Lösung vor, um den Einfluß des Elektrolyten auf die Phasenumwandlungen zu untersuchen. Der pH-Wert des Elektrolyten kann während des Versuches in dem mittleren Teil der Zelle, der die Probe enthält, über einen pH-Staten der Firma Metrohm konstant gehalten werden. Die Regelgenauigkeit beträgt einschließlich des Ganges der pH-Elektrode für die Dauer des Versuches (100 - 150 h) ± 0,1 pH. Die Menge an H^+ bzw. OH^-, die zur Konstanthaltung des pH-Wertes dem Elektrolyten zugefügt werden muß, kann in Abhängigkeit der Zeit und damit der umgesetzten Strommenge registiert werden.

Die elektrische Meßanordnung besteht aus einem Potentiostaten (Typ 68 der Firma Wenking) sowie einem Schrittmacher (Typ SMP69 der Firma Wenking) zur Durchführung potentiokinetischer Untersuchungen. Die umgesetzte Strommenge kann mit einem empfindlichen Integrator (Firma Metrawatt) bestimmt werden.

Zu verschiedenen Zeiten der elektrochemischen Untersuchung werden dem Zellelektrolyten Proben entnommen, die mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie auf den Gehalt an Fe-Ionen untersucht werden. Durch eine parallel durchgeführte photometrische Analyse mit o-Phenanthrolin konnte gezeigt werden, daß das im Elektrolyten gelöste Eisen stets in Form von Fe^{2+}-Ionen vorliegt.

Parallel zur elektrochemischen Untersuchung kann der Gehalt der Probe an ferromagnetischen Verbindungen wie Fe_3O_4 oder γ-Fe_2O_3 durch eine einfache magnetische Kraftmessung ermittelt werden. Unter der Probe befindet sich ein Elektromagnet mit einem Kern aus magnetisch weichem Eisen. Die Probe selbst ist an einer elektronischen Waage aufgehängt, die gewährleistet, daß sich die Lage der Probe im Magnetfeld während des Versuches nicht ändert. Da die Probe nicht starr fixiert sein kann, muß die gesamte Zelle erschütterungsfrei aufgestellt sein, um Störungen durch mechanische Stöße so klein wie möglich zu halten. Die Strom-

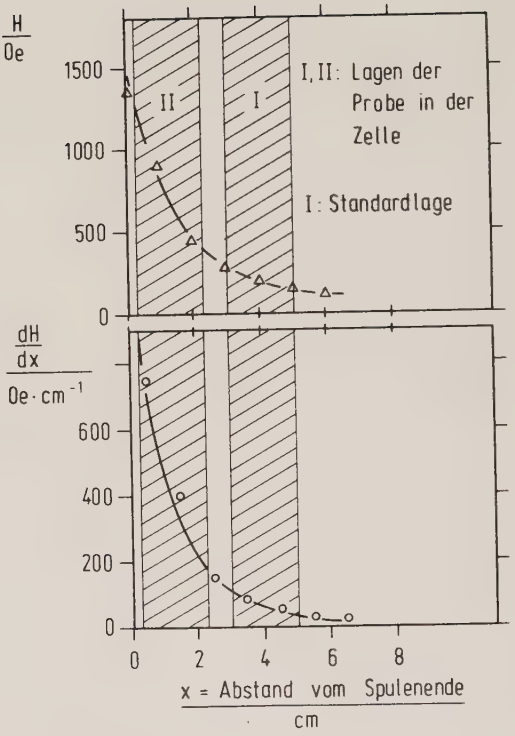
zuführung zur Probe erfolgt über das Waagengehänge, das seinerseits von der Waage elektrisch isoliert ist. Die Genauigkeit der Kraftmessung, die durch die Strömung des Elektrolyten und die dabei auftretenden Turbulenzen bedingt ist, beträgt ca. ± 1-2 mg bei einer Genauigkeit der elektronischen Waage von 0,5 mg. Bei allen im folgenden angegebenen Abbildungen wird die gemessene magnetische Kraft (gemessen in mg) durch die Masse des Eisens der Rostschicht dividiert, um die einzelnen Messungen vergleichen zu können. Die Masse des Eisens beträgt im Mittel 36 mg. Der Elektromagnet wird von einem stromgesteuerten Gleichspannungsnetzgerät gespeist, die Genauigkeit der Stromregelung ist besser als 1%. Zur Messung der magnetischen Kraft wird der Gleichstrom mit Hilfe eines Regelgerätes in vorgegebenen Zeitabständen für kurze Zeit eingeschaltet und die durch das Einschalten des Magnetfeldes hervorgerufene Kraftzunahme der Probe über einen Drucker registriert. Nach Ausschalten des Gleichstromes stellt sich wieder die alte Gewichtskraft der Probe ein, d.h. eine permanente Magnetisierung ist nicht zu beobachten.

Der Verlauf der magnetischen Feldstärke in der Zelle gemessen vom Boden der Zelle aus ist Abbildung 7 zu entnehmen. Die Messung erfolgte mit Hilfe einer Hall-Sonde. Aus dem beobachteten Verlauf der Feldstärke lassen sich die Feldgradienten in x-Richtung errechnen, die ebenfalls Abbildung 7 entnommen werden können. Es ergeben sich für die zwei in den Versuchen verwendeten Lagen der Probe folgende Daten:

Lage I (Standardlage) : $H \approx 300$ bis 150 Oe
$\text{grad.}H \approx 100$ bis 50 Oe cm^{-1}

Lage II : $H \approx 1300$ bis 500 Oe
$\text{grad.}H \approx 900$ bis 200 Oe cm^{-1}

Abb. 7:
Verteilung der magnetischen Feldstärke und des Feldgradienten in der Zelle (x-Koordinate siehe Abb. 6)



3.4. Weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der Korrosionsschichten

Die oben beschriebenen magnetischen Messungen bei 200 Oe und 1000 Oe werden ergänzt durch Untersuchungen an einer magnetischen Waage, die über einen Magneten verfügt, der sehr hohe Feldstärken von ca. 8000 Oe erreicht und bei dem ein großer Raum mit homogenen Feldgradienten vorliegt [56]. Hier ist eine quantitative Auswertung der Versuchsergebnisse über Eichmessungen mit definierten Mengen des ferromagnetischen Materials möglich. Für die magnetische Messung bei 8000 Oe muß die Probe allerdings dem Elektrolyten für ca. 1-2 Minuten entnommen werden.

Zur Charakterisierung der in der Korrosionsschicht enthaltenen Phasen werden röntgenographische Untersuchungsmethoden hinzugezogen (*). Die Aufnahmen erfolgen nach dem Guinier-Verfahren in Reflexions-Anordnung. Für die Beugung wird eine CrK_α -Strahlung verwendet, die Belichtungsdauer beträgt 20 h.

Mit der Reduktion bzw. Oxidation der Eisenoxide ist eine Änderung des Gehaltes der Schicht an Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} verbunden. Auch unterscheiden sich Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3 sehr deutlich in ihrem Fe^{2+}-Gehalt, kaum hingegen in dem Röntgenbeugungsspektrum. Deshalb wurden die Proben zu bestimmten Zeiten der elektrochemischen Untersuchung der Zelle entnommen und chemisch auf ihren Gehalt an Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} analysiert. Die Bestimmung des Fe^{2+}-Gehaltes erfolgt photometrisch über den o-Phenanthrolinkomplex, die Menge an Gesamteisen wird mit Hilfe eines Thioglykolsäurekomplexes photometrisch bestimmt.

Schließlich werden die hier untersuchten Korrosionsschichten durch die Ausbildung der Kristalle und durch ihre große Oberfläche charakterisiert. Zur Untersuchung der Kristallgröße und der Porösität des Systems wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt, die Bestimmung der Oberfläche der Rostschicht gelang über eine BET-Adsorptionsmessung mit N_2 als Adsorptiv (**).

(*) Für die Durchführung der röntgenographischen Analysen möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Kudielka sehr herzlich danken.

(**) Die BET-Messung wurde freundlicherweise von Herrn Dr. Schluga bei der Henkel KGaA in Düsseldorf durchgeführt, wofür ich ihm herzlich danke.

4. Ergebnisse und Diskussion

Anmerkung: Alle im folgenden angegebenen Daten über Strommengen und Magnetisierungen sind auf die Gesamtmenge an Eisen in der Korrosionsschicht normiert, um die einzelnen Ergebnisse vergleichbar zu machen. Für m_{Fe} ist im Mittel ein Wert von 36 mg einzusetzen.

4.1. Charakterisierung der Schicht vor der elektrochemischen Untersuchung

Bestimmend für den Ablauf der elektrochemischen Reaktionen ist die Phasenzusammensetzung der Korrosionsschicht, die Ausbildung und Größe der Kristalle sowie die Oberfläche der Oxidschicht:

1. Phasenzusammensetzung

Nach Abbildung 5 (Seite 14) ist davon auszugehen, daß die in der Korrosionsschicht enthaltenen Fe-Ionen zu einem ganz überwiegenden Teil in dem Oxidationszustand +3 vorliegen. Das wird durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt, die zeigen, daß die Proben im wesentlichen α-FeOOH und γ-FeOOH im Verhältnis von etwa 1:1 sowie nur geringe Spuren an Fe_3O_4 enthalten. Beugungslinien von α-Fe sind nicht zu erkennen. Da die Linien der einzelnen Phasen im Vergleich zu grobkristallinen Eichpräparaten nur sehr schwach ausgeprägt sind, ist davon auszugehen, daß größere Anteile der Korrosionsschicht in röntgenamorpher Form, d.h. in kleiner Kristallgröße vorliegen.

Magnetische Messungen bestätigen, daß der Gehalt der Probe an ferromagnetischen Verbindungen wie Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3, δ-FeOOH und α-Fe sehr klein ist. Die Magnetisierung fällt während der Korrosion auf einen Wert von etwa 0,5% des Wertes ab, der an der reinen Eisenschicht gemessen wird. Die geringe Restmagnetisierung kann durch die röntgenographisch nachgewiesene kleine Fe_3O_4-Menge erklärt werden.

2. Kristallgröße

Abbildung 8 zeigt eine REM-Aufnahme einer Oxidschicht nach voll-

ständiger atmosphärischer Korrosion. Es wird die große Vielfalt möglicher Kristallformen deutlich, die keine Zuordnung der einzelnen Phasen zu den sichtbaren Kristallen erlaubt. Die Größe der einzelnen Kristalle ist recht klein (< 1 µm), der Hintergrund erscheint amorph.

3. Oberfläche

Die Größe der Oberfläche wurde nach der atmosphärischen Korrosion mit Hilfe der BET-Methode ermittelt. Es ergab sich ein Wert von 51 m^2/g Rost. Das bedeutet, daß die hier untersuchten Schichten eine Oberfläche von ca. 3 m^2 bei einer geometrischen Oberfläche von 6,7 cm^2 aufweisen. Aus den Angaben über Oberfläche und Menge des in der Schicht enthaltenen Fe (ca. 36 mg) läßt sich mit Hilfe der Dichte des FeOOH (ca. 3 gcm^{-3}) eine mittlere Teilchengröße von ca. 400 Å (Kantenlänge eines angenommenen Würfels) errechnen.

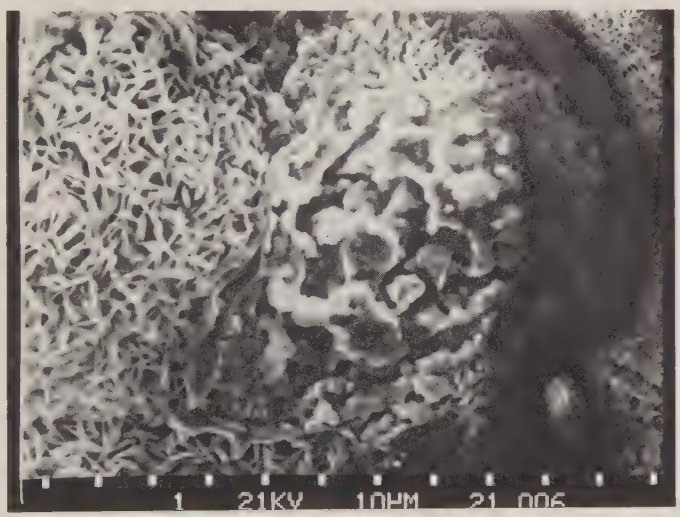


Abb. 8: REM-Aufnehme der Oxidschicht nach vollständiger atmosphärischer Korrosion (Vergrößerung 1000fach)

4.2. Reduktion

Zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens werden in erster Linie direkt der Korrosionszelle entnommene Proben verwendet, da im Verlauf der Reduktion eine irreversible Veränderung der Phasenzusammensetzung zu beobachten ist.

Vor der eigentlichen Reduktion wird die Probe für ca. 18 h in den mit gereinigtem Stickstoff gespülten Elektrolyten gebracht, um den in der Korrosionsschicht enthaltenen Sauerstoff weitgehend zu entfernen. Innerhalb dieser Zeit ändert sich das Ruhepotential der Probe in der in Abbildung 9 angegebenen Weise. Der Verlauf der Kurve ist von Probe zu Probe recht ähnlich, die Absolutwerte des Ruhepotentials schwanken allerdings beträchtlich. Der Endwert nach 18 h liegt zwischen +200 mV_H und -100 mV_H.

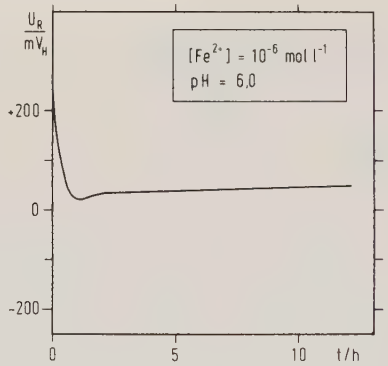


Abb. 9: Ruhepotential der Korrosionsschicht nach Einbringen der Probe in den mit N_2 gespülten Elektrolyten

Nach den Ergebnissen, die in Kapitel 2 diskutiert wurden, erscheinen folgenden Reduktionsreaktionen möglich:

1. Die Reduktion von γ-FeOOH unter Bildung von Fe^{2+}:

$$\gamma\text{-FeOOH} + 3\ H^+ + e^- \longrightarrow Fe^{2+} + 2\ H_2O \qquad (5)$$

2. Die Reduktion von γ-FeOOH unter Bildung von Fe_3O_4:

$$3\ \gamma\text{-FeOOH} + H^+ + e^- \longrightarrow Fe_3O_4 + 2\ H_2O \qquad (7)$$

3. Die stromlose Bildung von Fe_3O_4 aus γ-FeOOH und Fe^{2+}:

$$2\ \gamma\text{-FeOOH} + Fe^{2+} + 2\ OH^- \longrightarrow Fe_3O_4 + 2\ H_2O \qquad (6)$$

4. Denkbare Kombinationen der Reaktionen (6) und (7), z.B. die Reduktion nach Evans:

$$Fe^{2+} + 8\ \gamma\text{-FeOOH} + 2\ e^- \longrightarrow 3\ Fe_3O_4 + 4\ H_2O \qquad (3)$$

Die Geschwindigkeit, mit der die jeweilige Reaktion abläuft, hängt von den Parametern Potential, Konzentration an Fe^{2+} und pH-Wert ab:

- Die Reduktionsreaktionen (3), (5) und (7) sind potentialabhängig und sollten bei einem negativen Potential beschleunigt ablaufen.

- In die Reaktionen (3), (5) und (6) geht die Konzentration der Fe^{2+}-Ionen im Elektrolyten ein. Die Reaktionen (3) und (6) werden durch eine Erhöhung der Fe^{2+}-Konzentration beschleunigt, die Reaktion (5) wird verlangsamt, wenn das außen angelegte Potential nahe dem Gleichgewichtspotential ist.

- Der pH-Wert beeinflußt die Geschwindigkeit der Reaktionen (5), (6) und (7). Es ist zu vermuten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion (5) bei einer Erhöhung des pH-Wertes erheblich abfällt (Reaktionsordnung in H^+ = 3 !), Reaktion (7) sollte etwas langsamer und Reaktion (6) durch eine Erhöhung des pH-Wertes sogar beschleunigt werden.

Im folgenden wird auf die Einflüsse der einzelnen Parameter auf das Reduktionsverhalten der Oxidschicht eingegangen; dabei bleiben die beiden anderen Parameter jeweils unverändert.

4.2.1. Reduktionsverhalten als Funktion des Potentials ($[Fe^{2+}] \approx 10^{-6}$ mol l^{-1}; pH = 6,0)

Ausgehend von dem Ruhepotential, das sich nach 18 h in dem sauerstoffreien Elektrolyten einstellt, ist eine potentiokinetische Polarisation der Probe zu fallenden Potentialen möglich. Abbildung 10 zeigt das Ergebnis einer potentiokinetischen Reduktion

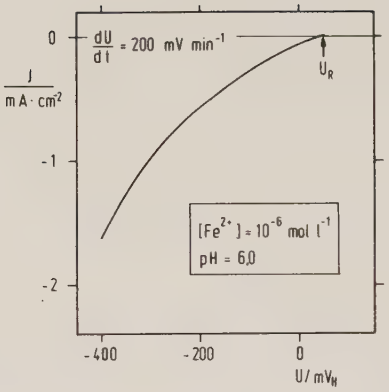


Abb. 10
Potentiokinetische Reduktion einer oxidierten Probe ausgehend vom Ruhepotential

der Oxidschicht mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von -200 mV/min bis -400 mV_H. Es wird mit kleiner werdendem Potential ein stetiger Anstieg des Reduktionsstromes bis zu ca. (1,6 - 1,8) mA/cm^2 beobachtet. Eine Strukturierung der Strom-Spannungs-Kurve, die auf mehrere Reduktionsstufen hindeutete, ist nicht zu erkennen.

Aussagekräftiger als die potentiokinetischen Kurven sind im Fall der Reduktion der Rostschichten potentiostatisch aufgenommene Strom-Zeit-Verläufe bei Reduktionspotentialen zwischen 0 mV_H und -400 mV_H. Das Ergebnis solcher Versuche, bei denen parallel zur Strommessung die Magnetisierung der Probe registriert wird, zeigt Abbildung 11. Die Reduktionsströme sind zu Beginn sehr groß (bis 2 mA/cm^2), fallen dann aber rasch auf kleinere Werte ab. Die bei dem jeweiligen Potential maximal umgesetzte Strommenge und die erreichte Endmagnetisierung sind Abbildung 12 zu entnehmen. Bei -400 mV_H resultiert ein Wert für die kathodische Strommenge von $-(Q/F)/n_{Fe} \approx 0{,}16$. Danach ist eine vollständige Reduktion der Oxidschicht nicht möglich. Für eine vollständige Reduktion unter Fe^{2+}-Bildung ist ein Wert von $-(Q/F)/n_{Fe} = 1$, für eine Reduktion unter Fe_3O_4-Bildung ein solcher von 0,33 zu erwarten.

Nach Abbildung 12 besteht keine lineare Beziehung zwischen Reduktionsstrommenge und gebildeter Menge an Fe_3O_4. Obwohl bei -300 mV_H die Reduktionsstrommenge einen Wert von 25% der Menge

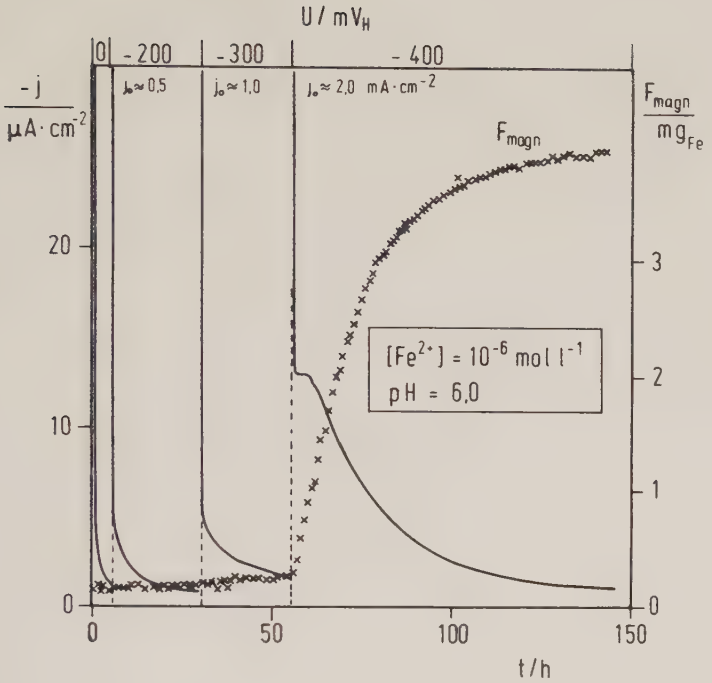


Abb. 11: Potentiostatische Reduktion einer Oxidschicht als Funktion des Reduktionspotentials

erreicht, die bei -400 mV_H umsetzbar ist, ist keine Erhöhung der magnetischen Kraft zu verzeichnen. Nach Abbildung 11 setzt erst bei einer Erniedrigung des Potentials von -300 mV_H auf -400 mV_H sehr schnell eine Änderung der Magnetisierung ein, die in Übereinstimmung mit röntgenographischen Befunden auf eine Fe_3O_4-Bildung zurückzuführen ist. Die Probe verfärbt sich dabei von dunkelrot nach schwarz.

Wird die Probe hingegen sofort auf -400 mV_H polarisiert, so dauert es 5 bis 8 h, ehe die Fe_3O_4-Bildung beginnt (Abbildung 13). Die deutlich unterschiedliche Kinetik der Fe_3O_4-Bildung bei einer sofort auf -400 mV_H polarisierten Probe und einer Probe, die zuvor 20 h bei -300 mV_H polarisiert wurde, ist in Abbildung 14

Abb. 12:
Umgesetzte Reduktionsstrommenge und erreichte Magnetisierung der Probe in Abhängigkeit des Potentials

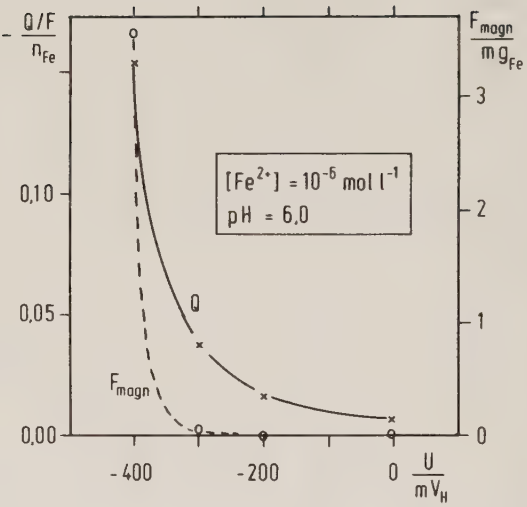
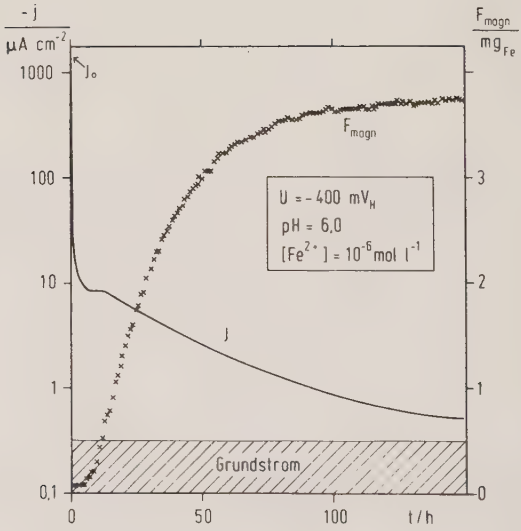


Abb. 13:
Reduktionsverhalten der Probe bei einer Polarisation auf -400 mV_H



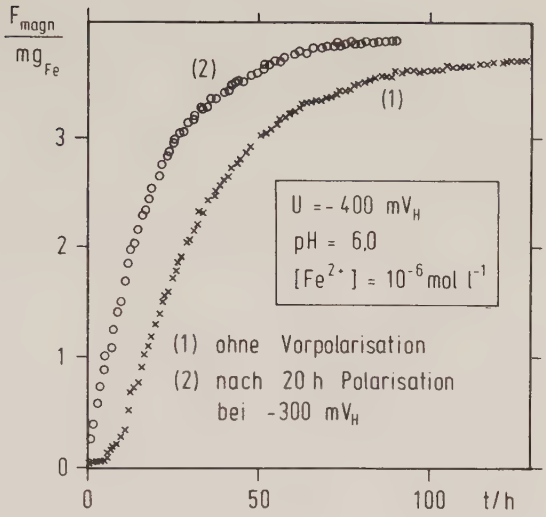


Abb. 14:
Kinetik der Fe_3O_4-Bildung nach einer Vorpolarisation bei -300 mV_H und ohne eine solche Vorpolarisation

noch einmal verdeutlicht.

Mit beginnender Magnetit-Bildung erreichen die Reduktionsströme einen auch von Probe zu Probe relativ konstanten Wert von (8-10) $\mu A/cm^2$ über einen Zeitraum von mehreren Stunden (Abbildung 11, Abbildung 13). Die Beziehung zwischen der geflossenen kathodischen Strommenge und der resultierenden Magnetisierung der Probe während einer Polarisation auf -400 mV_H ist Abbildung 15 zu entnehmen.

In dieser Auftragung wird deutlich, daß bei der Reduktion der Korrosionsschichten mehrere Stadien nacheinander ablaufen:

Stadium I : Die Probe wird zu einem erheblichen Anteil reduziert, ohne daß Magnetit gebildet wird.

Stadium II : Nach Beginn der Fe_3O_4-Bildung besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der magnetischen Kraft und der umgesetzten kathodischen Strommenge, was einen entsprechenden Anstieg des Magnetitanteiles vermuten läßt.

Stadium III: Während im Verlauf der ersten beiden Stadien kein Anstieg der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten zu beobachten ist, geht zum Ende der Reduktion ein kleiner Anteil des Fe^{2+} aus der Korrosionsschicht in den Elektrolyten über. Dementsprechend flacht die $F_{magn.} = f(Q)$-Kurve deutlich ab.
Es sei darauf hingewiesen, daß in diesem Stadium der Reduktionsstrom nur ca. 30% über dem angenommenen Grundstrom liegt, so daß die Integration des $I = f(t)$-Verlaufes mit einem sehr großen Fehler verbunden ist.

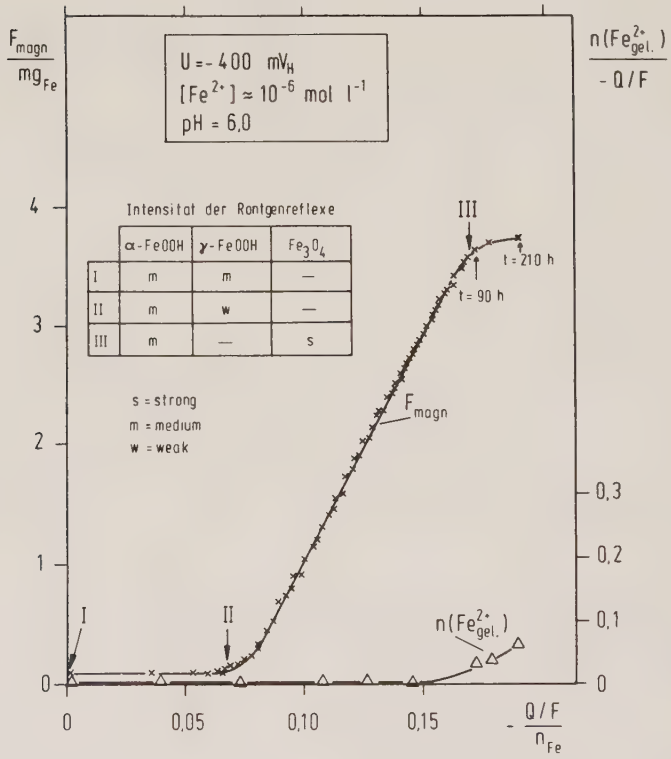


Abb. 15: Magnetisierung (x) und in Lösung gegangene Menge an Fe^{2+} (Δ) als Funktion der umgesetzten kathodischen Strommenge

Bei einer Polarisation der Probe auf -300 mV_H wird nur das Stadium I erreicht, eine Fe_3O_4-Bildung bleibt aus.

Nach diesen Ergebnissen tritt die Bildung von Magnetit ohne zuvor durchlaufenes Stadium I nicht auf. Ist das in Stadium I gebildete Produkt einmal vorhanden - z.B. durch eine Polarisation bei -300 mV_H - so kann die Fe_3O_4-Bildung sehr rasch einsetzen (siehe Abbildung 11 und Abbildung 14).

Röntgenographische Untersuchungen der Probe zu den in Abbildung 15 angegebenen Zeiten I, II und III bestätigen die magnetischen Messungen. In dem Übergangsbereich zwischen den Stadien I und II sind keine Reflexe erkennbar, die auf die Existenz von Fe_3O_4 hindeuten. Alle Linien des Beugungsdiagramms sind mit den Phasen α-FeOOH und γ-FeOOH erklärbar, zusätzliche Linien - wie z.B. von "Green Rust II", etc. - sind nicht auszumachen. Das bedeutet, daß das in Stadium I gebildete Produkt röntgenamorph ist. Die Intensitäten der von γ-FeOOH herrührenden Reflexe sind im Übergangsbereich geringfügig schwächer als zu Beginn, die Intensitäten der von α-FeOOH herrührenden Linien bleiben während der gesamten Reduktion konstant. Es muß deshalb in Übereinstimmung mit anderen Autoren[12] davon ausgegangen werden, daß sich letztlich das bei der atmosphärischen Korrosion entstandene γ-FeOOH während der Reduktion in Fe_3O_4 umwandelt.

Die Untersuchungen zur Potentialabhängigkeit der Rostreduktion lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das Reduktionsgeschehen kann nicht mit einer Reaktion beschrieben werden. Je nach Potentialbereich laufen mehrere Reduktionsstadien nacheinander ab.

2. Während des ersten Stadiums wird kein Fe_3O_4 gebildet, d.h. es können nicht die Reaktionen (3), (6) und (7) ablaufen.

3. Die während des ersten Stadiums ablaufende Reaktion ist deutlich potentialabhängig. Durch eine Erniedrigung des Potentials wird eine Beschleunigung der Reaktion erzielt.

4.2.2. Reduktionsverhalten als Funktion der Fe^{2+}-Konzentration ($U = -400\ mV_H$; pH = 6,0)

Eine Erhöhung der Fe^{2+}-Konzentration von ca. 10^{-6} mol l^{-1} auf $2 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} hat einen erheblichen Einfluß auf das Reduktionsgeschehen. Bei einer potentiostatischen Reduktion verschiebt sich der Beginn der Magnetitbildung von $-400\ mV_H$ auf $-300\ mV_H$. Abbildung 16 zeigt den Einfluß einer Zugabe von Fe^{2+} während einer schon laufenden Reduktion der Probe bei $-400\ mV_H$; nach der ersten Zugabe sind sowohl eine deutlich schnellere Magnetitbildung als auch ein Anstieg des Reduktionsstromes zu verzeichnen.

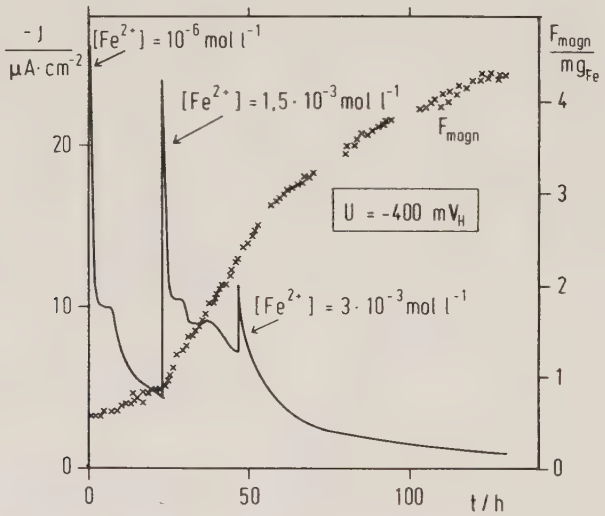


Abb. 16: Einfluß der Zugabe von Fe^{2+} während einer laufenden Reduktion bei $-400\ mV_H$

Das Ergebnis einer Variation der Fe^{2+}-Konzentration von 10^{-6} mol l^{-1} auf $2 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} bei einer potentiostatischen Reduktion der Probe bei $-400\ mV_H$ und pH = 6,0 zeigt auch Abbildung 17. In Abbildung 17a ist die umgesetzte kathodische Strommenge als Funktion der Zeit und der Fe^{2+}-Konzentration aufgetragen. In der an Fe^{2+} höher konzentrierten Lösung fließen zunächst deutlich größere Reduktionsströme, die insgesamt umge-

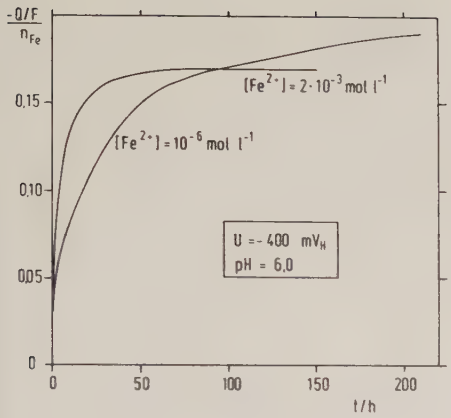


Abb. 17a

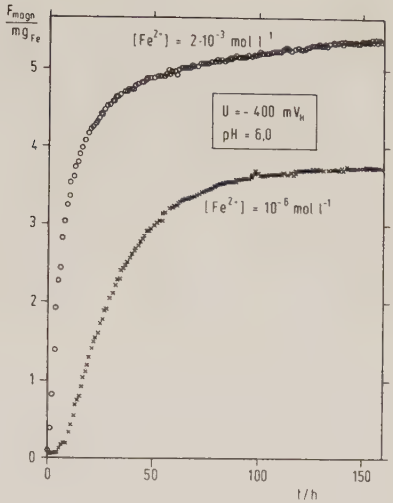


Abb. 17b

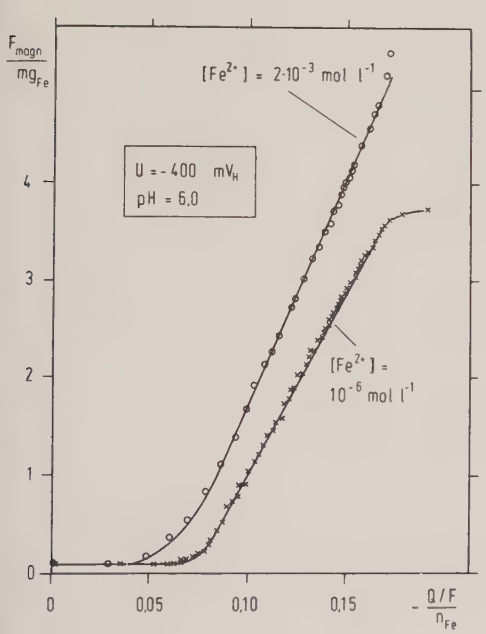


Abb. 17c

Abb. 17: Reduktionsverhalten einer Rostschicht bei U = -400 mV_H in Abhängigkeit der Fe^{2+}-Konzentration

setzte kathodische Strommenge ist aber kleiner als die in der 10^{-6} molaren Fe^{2+}-Lösung. Abbildung 17b ist die Kinetik der Fe_3O_4-Bildung während der Reduktion zu entnehmen. Der Einfluß der höheren Fe^{2+}-Konzentration ist deutlich: es wird in der gleichen Zeiteinheit ein Vielfaches an Fe_3O_4 gebildet, die Fe_3O_4-Bildung beginnt zudem nahezu ohne eine zeitliche Verzögerung, während sie in der 10^{-6}-molaren Lösung erst nach ca. 5 h einsetzt. Zum Ende der Reduktion ist die gebildete Menge an Fe_3O_4 in der $2 \cdot 10^{-3}$-molaren Fe^{2+}-Lösung 1,4 mal größer als in der nahezu Fe^{2+}-freien Elektrolytlösung.

Abbildung 17c zeigt die Abhängigkeit der Magnetitbildung von der geflossenen Reduktionstrommenge und der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten. Das in Abschnitt 4.2.1. diskutierte Stadium einer Reduktion ohne Fe_3O_4-Bildung wird in der höher konzentrierten Fe^{2+}-Lösung deutlich kleiner, während des Stadiums II wird hier mehr Fe_3O_4 pro Ladungseinheit gebildet, so daß insgesamt bei einer kleineren Reduktionsstrommenge ein höherer Magnetitanteil in der Oxidschicht zum Ende der Reduktion resultiert. Das ist so zu verstehen, daß Fe^{2+} aus dem Elektrolyten in das gebildete Fe_3O_4 eingebaut wurde. Die Ergebnisse einer chemischen Analyse auf den Fe-Gehalt der Rostschicht bestätigen diese Vermutung: Die bei dem höheren Fe^{2+}-Gehalt im Elektrolyten reduzierte Probe enthält ca. 50-60% mehr Fe^{2+} als der geflossenen kathodischen Strommenge entspricht.

Die Ergebnisse zur Fe^{2+}-Abhängigkeit der Rostreduktion lassen sich zusammenfassen:

1. Eine Erhöhung der Fe^{2+}-Konzentration bewirkt eine deutliche Erhöhung des Reduktionsstromes zu Beginn der Reduktion.

2. In der höher konzentrierten Fe^{2+}-Lösung wird die Fe_3O_4-Bildung beschleunigt, dabei wird Fe^{2+} aus dem Elektrolyten in das Magnetitgitter eingebaut. Das deutet auf einen Ablauf der Reaktion nach Gleichung (3) bzw. (6) hin.

4.2.3. Reduktionsverhalten als Funktion des pH
($[Fe^{2+}] \approx 10^{-6}$ mol l^{-1}; U = -400 mV_H)

Es wurde die Reduktion der Probe bei pH-Werten von 5,0, 6,0 und 9,0 untersucht. Abbildung 18a zeigt die dabei jeweils umgesetzte Reduktionsstrommenge in Abhängigkeit der Zeit. Bei pH = 5,0 treten die größten Reduktionsströme auf, die registrierten Verläufe

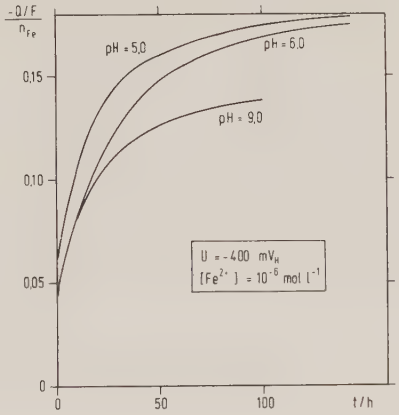


Abb. 18a:
Umgesetzte Reduktionsstrommenge in Abhängigkeit des pH-Wertes im Elektrolyten

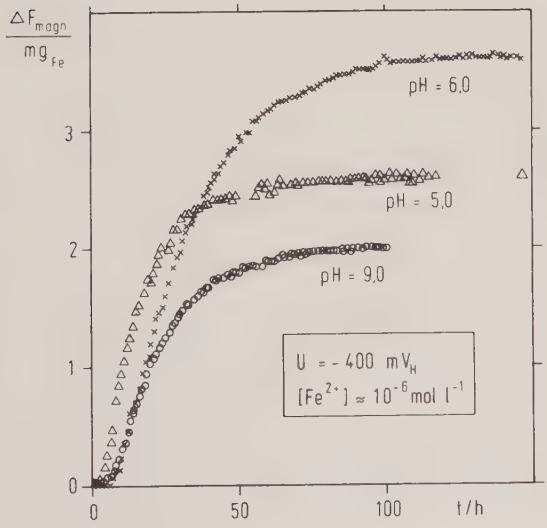


Abb. 18b:
Kinetik der Fe_3O_4-Bildung in Abhängigkeit des pH-Wertes

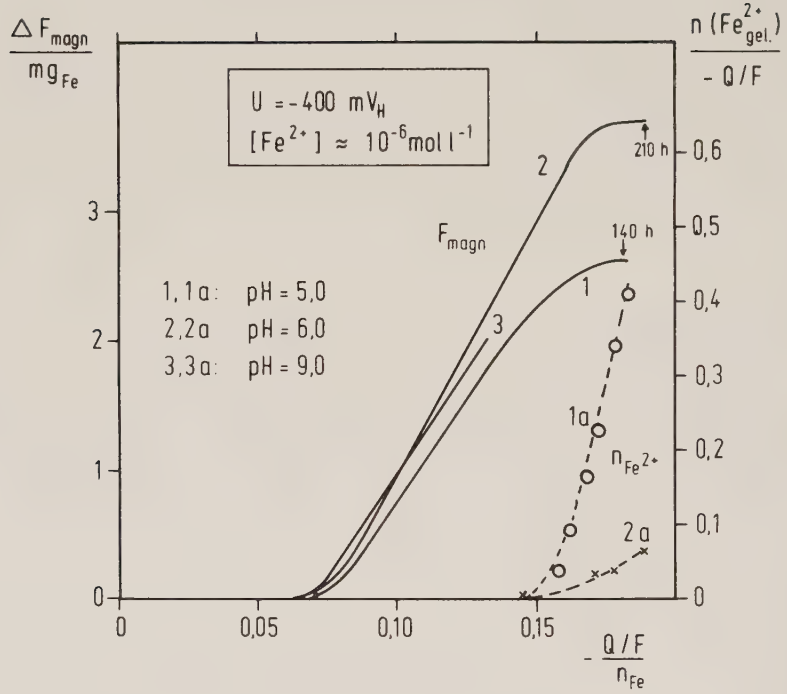


Abb. 18c: Gebildete Menge an Fe_3O_4 (——) und in die Lösung gegangene Menge an Fe^{2+} (---) als Funktion der Reduktionsstrommenge

bei pH = 6,0 und pH = 9,0 unterscheiden sich zu Beginn kaum, anschließend flacht die Kurve bei pH = 9,0 aber stark ab und erreicht einen relativ kleinen Endwert.

Abbildung 18b ist die Kinetik der Magnetitbildung zu entnehmen. Die Geschwindigkeit der Fe_3O_4-Bildung ist zu Beginn nur wenig vom pH-Wert des Elektrolyten abhängig, die Daten bei pH = 5,0 liegen allerdings am oberen Ende des Streubandes. In ihren Endmagnetisierungen unterscheiden sich die drei Kurvenzüge recht deutlich: der größte Wert wird bei pH = 6,0 erreicht, die kleinste Endmagnetisierung liegt bei pH = 9,0 vor.

In Abbildung 18c ist - als Zusammenfassung der Abbildungen 18a und 18b - die gebildete Menge an Fe_3O_4 und die in Lösung gegangene Menge an Fe^{2+} als Funktion der Reduktionsstrommenge aufgetragen. Erneut sind die schon in Abbildung 15 diskutierten drei Stadien der Reduktion zu erkennen. Die Ladung des ersten Stadiums hängt nur unwesentlich vom pH-Wert des Elektrolyten ab, die des zweiten Stadiums hingegen recht deutlich. Bei pH = 9,0 endet die Kurve frühzeitig, d.h. es wird relativ wenig Fe_3O_4 gebildet. Eine röntgenographische Untersuchung der Probe zeigt im Vergleich zu den übrigen Schichten überdurchschnittlich intensive Reflexe von α-FeOOH. Es muß also angenommen werden, daß bei pH = 9,0 eine teilweise Umlagerung von γ-FeOOH in das nicht weiter reagierende α-FeOOH stattfindet. Das stimmt mit den in Kapitel 2 diskutierten Angaben der Literatur[6, 22, 31] überein.

Bei pH = 5,0 ist frühzeitig ein erheblicher Anstieg der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten zu beobachten. Zum Ende der Reduktion entspricht die gelöste Menge an Fe^{2+} ca. 42% der geflossenen Reduktionsstrommenge. Bei pH = 6,0 ist der Anstieg der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten erst sehr viel später zu registrieren, die Menge des in Lösung gegangenen Fe^{2+} ist auch erheblich kleiner als bei pH = 5,0.

Die Ergebnisse der pH-Abhängigkeit der Rostreduktion lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die zu Beginn der Reduktion registrierten Reduktionsströme sind bei einem sauren pH-Wert deutlich größer.

2. Bei einer Erniedrigung des pH-Wertes von 6,0 auf 5,0 steigt der Anteil der in den freien Elektrolyten diffundierenden Fe^{2+}-Ionen erheblich an, dabei wird entsprechend weniger Fe_3O_4 gebildet.

3. Bei einer Reduktion im alkalischen Milieu scheint eine Umlagerung von γ-FeOOH in α-FeOOH stattzufinden. Auch hier wird entsprechend weniger Fe_3O_4 gebildet.

4.2.4. Reduktionsverhalten als Funktion des gewählten Elektrolyten (pH = 6,0; $[Fe^{2+}] = 10^{-6}$ mol l^{-1})

Um zu untersuchen, ob der bei allen bislang diskutierten Versuchen gewählte 0,2m Na_2SO_4-Elektrolyt einen Einfluß auf das Reduktionsgeschehen hat, wurde ein Vergleichsversuch mit einer 0,2m $NaClO_4$-Lösung durchgeführt. Die zu diesem Experiment verwendete Probe korrodierte auch nicht in einer SO_2-Atmosphäre, sondern wurde mit verdünnter $HClO_4$-Lösung bestrichen und in einer reinen O_2/H_2O-Atmosphäre durchoxidiert. Die nach der atmosphärischen Korrosion durchgeführte röntgenographische Analyse zeigt nur kleine Anteile an α-FeOOH, sehr viel γ-FeOOH und auch noch Spuren von α-Fe.

Der Verlauf der Reduktion bei U = -400 mV_H unterscheidet sich nicht von dem Verlauf, wie er in Abbildung 15 (Seite 28) für den Sulphat-Elektrolyten angegeben ist. Es wird wegen des höheren γ-FeOOH-Gehaltes der Probe nach der atmosphärischen Korrosion lediglich mehr Fe_3O_4 gebildet. Es ist deshalb davon auszugehen, daß die Wahl des Elektrolyten keinen entscheidenden Einfluß auf das Reduktionsgeschehen hat.

4.3. Diskussion des Reduktionsverhaltens

Wie in Abschnitt 4.2. dargestellt, ist anzunehmen, daß die Reduktion nicht einheitlich, sondern in mehreren aufeinanderfolgenden Stadien abläuft. Da diese Interpretation im wesentlichen auf einer Auswertung der magnetischen Messungen beruht, sind diese noch genauer zu besprechen.

4.3.1. Diskussion der Ergebnisse der magnetischen Messungen

Zunächst muß die Frage geklärt werden, ob die Beobachtung der Reduktion der Korrosionsschichten ohne entsprechende Aufmagnetisierung nicht durch die Bildung kleiner, superparamagnetischer Fe_3O_4-Kristalle zu erklären ist.

Fe_3O_4 besitzt eine kubisch-dichteste Kugelpackung an O^{2-}-Ionen. 1/4 der Oktaederlücken werden durch Fe^{2+}-Ionen belegt, ein weiteres Viertel durch die eine Hälfte der Fe^{3+}-Ionen, während die andere Hälfte der Fe^{3+}-Ionen 1/8 der Tetraederlücken belegt. Der Ferrimagnetismus des Fe_3O_4 beruht auf einer Wechselwirkung der Fe^{3+}-Ionen auf Tetraederplätzen (Teilgitter I) bzw. der Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen auf Oktaederplätzen (Teilgitter II). Das führt zu einer Parallelstellung der Spins im Teilgitter I (40 μ_B/Elementarzelle) und im Teilgitter II (40 μ_B + 32 μ_B/Elementarzelle)[57]. Die resultierenden Gesamtspins beider Teilgitter sind antiparallel gerichtet, so daß sich ein Moment von 32 μ_B/Elementarzelle ergibt. Das entspricht der Summe der Spins der Fe^{2+}-Ionen. Superparamagnetismus ist zu beobachten, wenn die Kristalle so klein werden, daß sie Einbereichsteilchen sind und auch die Wechselwirkungsenergie zwischen dem magnetischen Moment des Kristalls und dem äußeren Magnetfeld H die Größenordnung von kT erreicht. Die Magnetisierung einer solchen Probe läßt sich mit der Langevin-Funktion beschreiben [58]:

$$\frac{M}{M_s} = \coth \frac{mH}{kT} - \frac{kT}{mH} \qquad (8)$$

wobei: M = Magnetisierung der Probe
M_s = Sättigungsmagnetisierung der Probe
H = Feldstärke
T = Temperatur in K

k = Boltzmann-Konstante = $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ JK^{-1}
m = magnetisches Moment des Fe_3O_4-Kristalls

Das magnetische Moment m eines Fe_3O_4-Kristalls ergibt sich für das Vorliegen von Einbereichsteilchen zu:

$$m = N \cdot 32\ \mu_B = N_{Fe^{2+}} \cdot 4\ \mu_B \qquad (9)$$

wobei: N = Zahl der Elementarzellen / Kristall
$N_{Fe^{2+}}$ = Zahl der Fe^{2+}-Ionen / Kristall

In Abbildung 19a sind die nach Gleichung (8) und (9) berechneten Werte von M/M_s als Funktion der Kristallgröße und damit der Zahl der Fe^{2+}-Ionen pro Kristall aufgetragen. Parameter ist die Feldstärke am Ort der Probe:

I : H = 200 Oe (Normallage)
II : H = 1000 Oe
III : H = 8000 Oe (nur Messungen außerhalb der Zelle)

Die in Abbildung 19a enthaltenen Werte sind bezogen auf ein Fe^{2+}-Ion. Die Kraft, mit der die Probe in ein inhomogenes Feld gezogen wird, ist aber zusätzlich proportional der Zahl der Fe^{2+}-Ionen:

$$F_{magn.} \approx \frac{M}{M_s} \cdot N_{Fe^{2+}} \qquad (10)$$

Abbildung 19b zeigt eine entsprechende Auftragung von $(M/M_s) \cdot N_{Fe^{2+}}$ als Funktion der Kristallgröße. Beide Darstellungen verdeutlichen, daß bei einer Kristallgröße $\geq (200\ Å)^3$ in jedem Fall der resultierende Effekt der Menge an Fe_3O_4 proportional ist. Bei H = 8000 Oe sind auch noch Kristalle von $(20\ Å)^3$ gut zu erfassen. (Zum Vergleich: die Gitterkonstante von Fe_3O_4 beträgt 8,4 Å (59).)

Sollte das in Abbildung 15 dargestellte Plateau der Reduktionskurven vor Beginn einer meßbaren Magnetisierung auf der Bildung von sehr kleinen Fe_3O_4-Kristallen beruhen, so ist eine starke Abhängigkeit des Kurvenverlaufes von der außen angelegten Feldstärke zu erwarten. Abbildung 20 zeigt die Magnetisierungskurve einer Korrosionsschicht während einer Polarisation auf -400 mV_H, bei der die Feldstärke zwischen 200 Oe und 8000 Oe variiert wurde. Um die Messungen bei 8000 Oe durchführen zu können, mußte

die Probe allerdings dem Elektrolyten entnommen werden. Dabei wird eine leichte Reoxidation beobachtet, die bei der Auswertung berücksichtigt werden muß (siehe S. 77 , Abbildung 36).

Abbildung 20 ist zu entnehmen, daß sich das Aufmagnetisierungsverhalten der Probe bei einer Variation der Feldstärke zwischen 200 Oe und 8000 Oe nicht grundlegend ändert. Die beiden oben diskutierten Stadien sind auch bei der Messung mit 8000 Oe zu

Abb. 19a:
Magnetisierung eines Fe_3O_4-Kristalls als Funktion der Kristallgröße

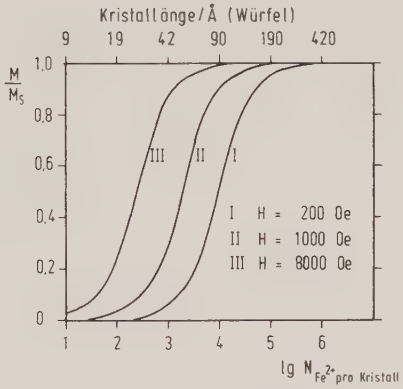
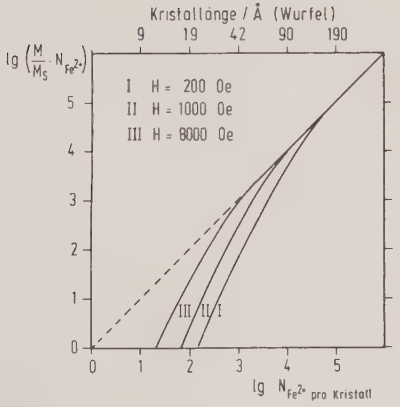


Abb. 19b:
Relative Kraft, mit der ein Fe_3O_4-Kristall in ein inhomogenes Magnetfeld gezogen wird, als Funktion der Kristallgröße



erkennen, so daß eine Interpretation des Verhaltens über kleine, superparamagnetische Kristalle sehr unwahrscheinlich ist.

Trägt man die bei 1000 Oe und 8000 Oe ermittelten magnetischen Kräfte gegen die Meßpunkte bei 200 Oe auf, so ist bei Vorliegen einer Sättigungsmagnetisierung eine Ursprungsgerade zu erwarten.

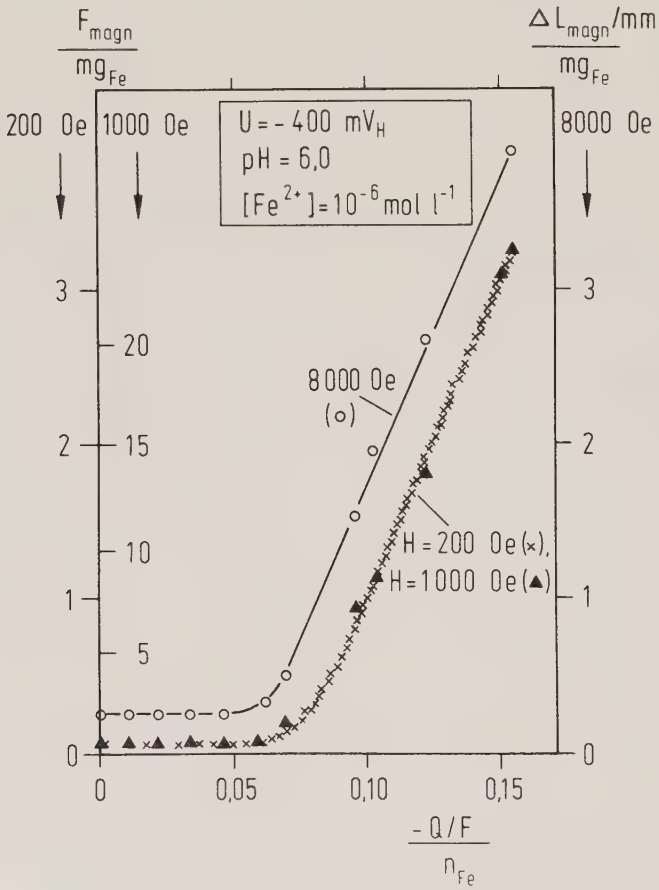


Abb. 20: Aufmagnetisierung einer Korrosionsschicht in Abhängigkeit der geflossenen Ladung bei Feldstärken von 200 Oe (x), 1000 Oe (▲) und 8000 Oe (O)

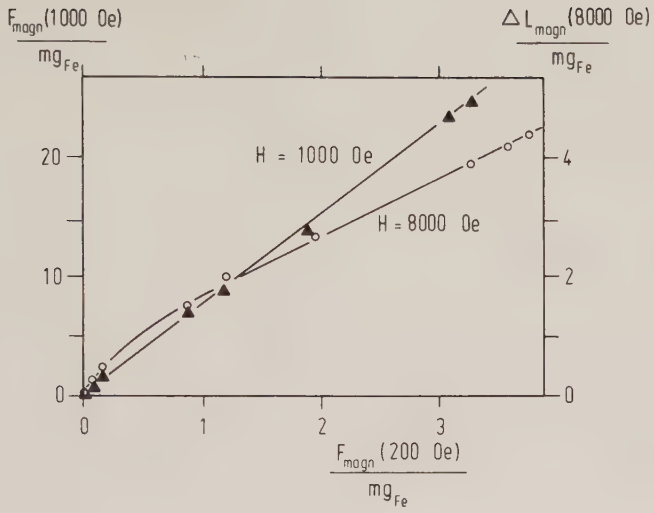


Abb. 21: Beziehung zwischen den magnetischen Effekten bei 200 Oe, 1000 Oe und 8000 Oe

Abbildung 21 zeigt eine entsprechende Auftragung. Es fällt auf, daß bei einer Variation der Feldstärke von 200 Oe auf 1000 Oe die Proportionalität der beobachteten Effekte erfüllt ist. Bei einem Übergang auf 8000 Oe gilt das nicht mehr. Hier besteht ein linearer Zusammenhang zu den bei 200 Oe gewonnenen Daten nur in dem Bereich, in dem die Proportionalität zwischen geflossener Strommenge und magnetischer Kraft beobachtet wird. Bei kleineren magnetischen Effekten fällt die Kurve in Abbildung 21 steiler nach unten ab, d.h. hier entspricht einer bestimmten Kraftänderung bei 8000 Oe eine kleinere Kraftänderung bei 200 und 1000 Oe. Das Verhalten kann durch die Entstehung sehr kleiner Fe_3O_4-Kristalle von ca. (20-30 Å)^3 in dem Übergangsbereich zwischen den Stadien I und II erklärt werden, die bei 8000 Oe schon einen vollen Beitrag zum Gesamteffekt liefern, bei 200 Oe aber noch nicht die Sättigungsmagnetisierung erreicht haben.

Liegt eine Sättigungsmagnetisierung vor, so besteht ein linearer Zusammenhang zwischen beobachtetem magnetischen Effekt und vor-

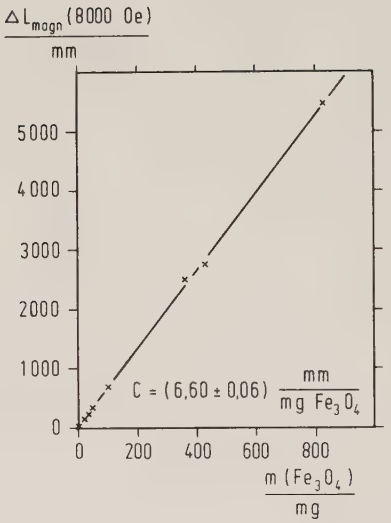


Abb. 22:
Eichung der magnetischen Messung bei 8000 Oe

liegender Menge an Fe_3O_4. Es ergibt sich die Möglichkeit, über Eichmessungen auf die während der Reduktion gebildete Menge an Fe_3O_4 zurückzuschließen. Hierzu eignen sich nur die bei 8000 Oe gemessenen Daten, da das Erreichen der Sättigungsmagnetisierung unter diesen Bedingungen wahrscheinlich ist. In Abbildung 22 sind die Ergebnisse einer Eichmessung bei 8000 Oe mit synthetisch hergestelltem Fe_3O_4 dargestellt. Es wurde für die Eichmessung sowohl kompakter, durch eine Hochtemperaturoxidation gewonnener Magnetit als auch sehr feinverteiles, über eine Fällungsreaktion erzeugtes Fe_3O_4 verwendet. Der geforderte lineare Zusammenhang wird sehr gut erfüllt; es gilt:

$$n_{Fe_3O_4} / mg = (0,152 \pm 0,002) \cdot \Delta L_{magn.} / mm \qquad (11)$$

Nach Gleichung (11) kann jedem Wert von $\Delta L_{magn.}$ in Abbildung 20 ein Wert von $n_{Fe_3O_4}$ zugeordnet werden. Da weiter gilt:

$$-\frac{Q_{red}/F}{n_{Fe}} = n_{Fe^{2+},Z.P.} + n_{Fe_3O_4} \qquad (12)$$

folgt:

$$n_{Fe^{2+},Z.P.} = -\frac{Q_{red}/F}{n_{Fe}} - n_{Fe_3O_4} \qquad (12a)$$

Nach Gleichung 12a ist über die experimentell ermittelte Strommenge Q und über die durch die Eichung nach Gleichung 11 zugängliche Menge an Fe_3O_4 die Menge an Fe^{2+} zu berechnen, die nicht in Form des ferromagnetischen Magnetit gebunden ist. Abbildung 23 zeigt die entsprechend berechneten Mengen an Fe^{2+} und Fe_3O_4 in Abhängigkeit der umgesetzten kathodischen Ladung. Die offenen Symbole entsprechen Abbildung 20, d.h. hier wurde die Probe dem Elektrolyten zur magnetischen Messung wiederholt entnommen. Die vollen Symbole entsprechen Versuchen, bei denen die Probe nicht zwischenzeitlich dem Elektrolyten entnommen wurde, d.h. diese Daten sind wegen der auszuschließenden zwischenzeitlichen Reoxidation mit einem kleineren Fehler in der Bestimmung von Q verbunden.

Unter der Annahme, daß nur γ-FeOOH zu reduzieren ist, folgt weiter:

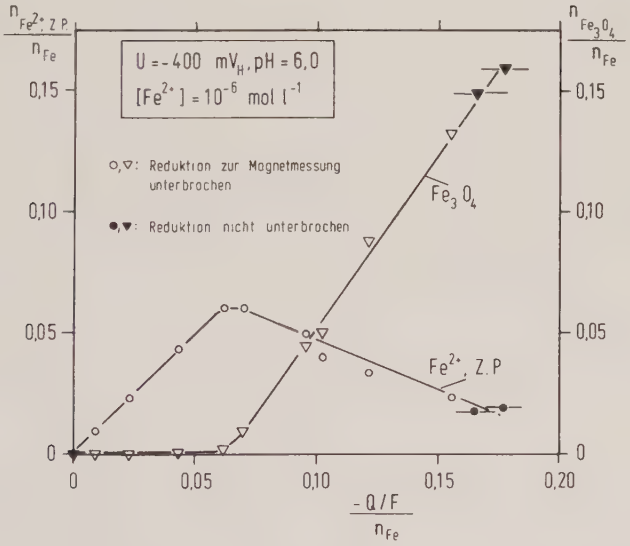


Abb. 23: Gebildete Menge an Fe^{2+} und Fe_3O_4 in Abhängigkeit der umgesetzten kathodischen Strommenge

$$n_{\gamma\text{-FeOOH}} = n^{o}_{\gamma\text{-FeOOH}} - n_{Fe^{2+}} - 3n_{Fe_3O_4} \qquad (13)$$

mit $$n^{o}_{\gamma\text{-FeOOH}} = n^{\infty}_{Fe^{2+}} + 3n^{\infty}_{Fe_3O_4} \qquad (13a)$$

$n^{\infty}_{Fe^{2+}}$ und $n^{\infty}_{Fe_3O_4}$ stellen die Endwerte der Mengen an Fe^{2+} und Fe_3O_4 dar, die nach sehr langen Reduktionszeiten erreicht werden.

Nach den Gleichungen (11), (12) und (13) ist so eine Beschreibung der Kinetik des Abbaus von γ-FeOOH, der Bildung bzw. des Abbaus von Fe^{2+} sowie der Bildung von Fe_3O_4 möglich, wie sie Abbildung 24 zu entnehmen ist. Dabei wird in der Aufteilung der kathodischen Strommenge nach Gleichung 12 vorausgesetzt, daß bei der Reduktion stöchiometrischer Magnetit der Formel Fe_3O_4 gebildet wird.

Nach Abbildung 24 wird γ-FeOOH während der kathodischen Polarisation bei -400 mV_H stetig abgebaut, dafür bildet sich zunächst ein Fe^{2+}-haltiges Zwischenprodukt, das seinerseits nach kurzer Zeit ein Maximum erreicht. Mit Erreichen des Maximums für die Menge an Fe^{2+} setzt die Bildung von Fe_3O_4 ein, die sowohl auf Kosten des γ-FeOOH als auch auf Kosten des zuvor gebildeten Zwischenproduktes verläuft. Nach langen Reduktionszeiten erreichen die Menge an Fe_3O_4 und die Menge an Fe^{2+} einen nahezu konstanten Wert. Abbildung 24 verdeutlicht auch, daß zu Beginn der Fe_3O_4-Bildung die Menge an γ-FeOOH nur um ca. 15% abgenommen hat, obwohl mehr als 33% des gesamten Reduktionsstromes umgesetzt sind. Auch die röntgenographische Analyse zeigt zu diesem Zeitpunkt eine nur schwache Abnahme des γ-FeOOH-Gehaltes der Probe (siehe Abbildung 15, Analyse II).

Die am Ende der Reduktion nach Abbildung 24 in der Probe in Form des Fe^{2+}, Z.P. und im Fe_3O_4 enthaltene Menge an Fe^{2+} läßt sich auch chemisch in der Korrosionsschicht nachweisen.

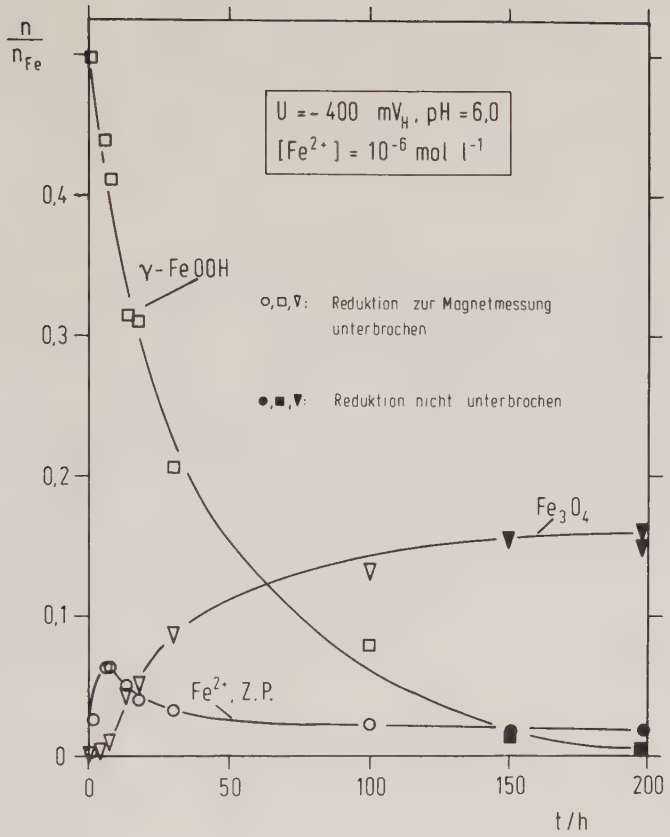


Abb. 24: Kinetik der Bildung und des Abbaus der einzelnen Phasen während der Reduktion der Korrosionsschicht

4.3.2. Diskussion des Reaktionsablaufes

4.3.2.1. Modellvorstellung

Die bislang vorgestellten Ergebnisse zur Reduktion der Rostschichten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Reaktion verläuft in mehreren aufeinander folgenden Stadien.

2. Die während des ersten Stadiums ablaufende Reduktion führt zur Bildung von nicht in Form des Fe_3O_4 gebundenem Fe^{2+}, die Reaktion ist deutlich potentialabhängig und sie wird durch einen sauren pH-Wert beschleunigt.

3. Die während des zweiten Stadiums ablaufende Bildung von Fe_3O_4 setzt erst bei einem bestimmten Grenzpotential ein, das Grenzpotential verschiebt sich mit steigender Fe^{2+}-Konzentration zu positiveren Werten. Die Bildungsgeschwindigkeit von Magnetit wird durch eine Erhöhung der Fe^{2+}-Konzentration deutlich beschleunigt und setzt im Vergleich zu einer Reduktion in nahezu Fe^{2+}-freier Lösung sehr schnell ein. Bei einer Erniedrigung des pH-Wertes von 6,0 auf 5,0 wird deutlich weniger Fe_3O_4 gebildet, es gelangen nun erhebliche Mengen an Fe^{2+} in den freien Elektrolyten.

4. Bei alkalischem pH scheint eine Umlagerung von γ-FeOOH in α-FeOOH möglich.

Unter Berücksichtigung der auf den Seiten 22 und 23 diskutierten möglichen Reduktionsreaktionen und der unter Punkt 2 aufgeführten experimentellen Ergebnisse liegt es nahe, als in Stadium I ablaufende Reaktion die Auflösung von γ-FeOOH unter Fe^{2+}-Bildung anzunehmen (Cohen-Reaktion):

$$\gamma\text{-FeOOH} + 3\ H^+ + e^- \longrightarrow Fe^{2+} + 2\ H_2O \qquad (5)$$

Daß auch aus thermodynamischer Sicht das Fe^{2+}-Ion bei U = -400 mV_H, pH = 6,0 und allen untersuchten Konzentrationen an Fe^{2+} die stabile Spezies ist, zeigt Abbildung 25. Abbildung 25a gibt das Potential-pH-Diagramm von Eisen mit der Fe(III)-Oxid-Phase γ-FeOOH und Abbildung 25b ein entsprechendes Diagramm mit

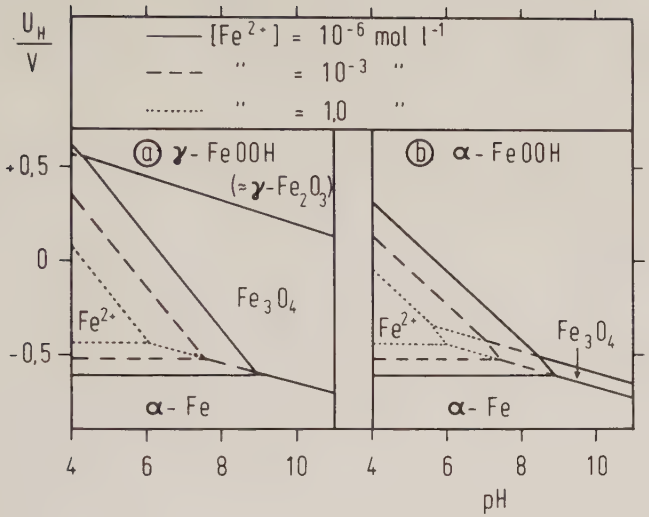


Abb. 25: Potential-pH-Diagramm des Systems Fe-H_2O-Fe^{2+}
a) für γ-FeOOH als Fe(III)-Oxid
b) für α-FeOOH als Fe(III)-Oxid

Tabelle 1:

	G_f^0/kJmol^{-1}	Literatur
Fe^{2+}	-84,85	60
Fe^{3+}	-10,58	60
α-FeOOH	-495,7	61
γ-FeOOH	-470,3	61
Fe_3O_4	-1013,2	60
H_2O	-236,96	60
Fe	≡ 0	

α-FeOOH als Fe(III)-Oxid wieder. Den Diagrammen liegen die in Tabelle 1 angegebenen thermodynamischen Daten zu Grunde. Auffallend sind die großen Unterschiede zwischen beiden Diagrammen, denen eine Änderung der Gibbs-Bildungs-Energie von nur 5% (α-FeOOH ⟷ γ-FeOOH) entspricht. So ist Fe_3O_4 in Kontakt mit α-FeOOH nur noch in einem sehr kleinen Bereich thermodynamisch stabil.

Es bleibt die Frage, warum die Reaktion (5) nicht zu einer vollständigen Auflösung des γ-FeOOH führt, sondern nach einiger Zeit die Fe_3O_4-Bildung einsetzt. Hierzu wird folgendes - experimentell noch zu prüfendes - Modell vorgeschlagen:

Bei der Reduktion dünner, kompakter γ-FeOOH-Filme kann die Reaktion (5) kontinuierlich ablaufen, da die Reaktionsprodukte in den Elektrolyten diffundieren. Im Fall der hier vorliegenden Rostschichten handelt es sich aber um ein hochporöses System mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 50 m^2/g Rost (siehe Kapitel 4.1.). In dem Porensystem der Rostschicht können die Reaktionsprodukte Fe^{2+} und OH^- zurückgehalten werden, sie können dabei adsorptiv gebunden, im Elektrolyten gelöst oder auch als nichtmagnetische Phase ausgefällt (z.B. $Fe(OH)_2$) vorliegen. Mit der Anreicherung der Reaktionsprodukte Fe^{2+} und OH^- verändern sich die Bedingungen in der Rostschicht thermodynamisch derart, daß nach Abbildung 25 Fe_3O_4 zur stabilen Phase werden kann.

Nach Punkt 3, Seite 46 wird die Bildung von Fe_3O_4 kinetisch durch die Anwesenheit von Fe^{2+} im Elektrolyten beschleunigt. Ein solches Verhalten ist nach den auf Seite 23 postulierten Reaktionen nur bei den Reaktionen (3) und (6) zu erwarten. Da weiter die Reaktion (6) die einzige Reaktion ist, die durch die Anreicherung der OH^--Ionen kinetisch beschleunigt wird, liegt es nahe, als Bildungsreaktion von Fe_3O_4 die Reaktion (6) zu postulieren:

$$2\ \gamma\text{-FeOOH} + Fe^{2+} + 2\ OH^- \longrightarrow Fe_3O_4 + 2\ H_2O \qquad (6)$$

Die in Punkt 4 angedeutete Umlagerung von γ-FeOOH in α-FeOOH ist thermodynamisch ebenfalls bei genügend alkalischen pH-Werten möglich (Abbildung 25b). Es ist anzunehmen, daß sie über die nach Reaktion (5) gebildeten Fe^{2+}-Ionen abläuft:

$$Fe^{2+} + 3\ OH^- \longrightarrow \alpha\text{-FeOOH} + H_2O + e^- \qquad (14)$$

Kinetisch ist zu beachten, daß die letzte Reaktion in OH^- mit der Ordnung +3 abläuft.

4.3.2.2. Experimentelle Überprüfung des Modells

Zur experimentellen Überprüfung des vorgeschlagenen Modells wurden folgende Versuche durchgeführt:

a) Versuche zur Bestimmung der OH^-- und Fe^{2+}-Anreicherung in der Korrosionsschicht,

b) ein Versuch, die in Reaktion (5) gebildeten Fe^{2+}-Ionen abzufangen, um so die Folgereaktion (6) zu unterbinden,

c) ein Versuch, die Reaktion (6) an isoliertem γ-FeOOH ablaufen zu lassen.

Zu den Versuchen im einzelnen:

a) OH^-- und Fe^{2+}-Anreicherung in der Korrosionsschicht

Die Fe^{2+}-Anreicherung bei pH = 6,0 ist schon Abbildung 15, Seite 28 zu entnehmen. Während der ersten 100 h ist kaum ein Anstieg der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten zu registrieren, d.h. das gebildete Fe^{2+} verbleibt in der Schicht. Diese Aussage gilt erst recht während des Stadiums I. Ein deutlicher Anstieg der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten ist dann zu verzeichnen, wenn nach langer Reduktionszeit der Reduktionsstrom und somit auch die nach Reaktion (5) zu erwartende pH-Verschiebung in der Schicht klein wird. Dieser Anstieg setzt bei einer Erniedrigung des pH-Wertes von 6,0 auf 5,0 eher ein (Abbildung 18c, Seite 34).

Die OH^--Anreicherung läßt sich bei der hier gewählten Versuchsanordnung über die geregelte Zuführung von Säure oder Base zur Konstanthaltung des pH ermitteln. Werden bei elektrochemischen Reaktionen Wasserstoffionen umgesetzt, so gilt:

$$\Delta n_{H+} = z \cdot \frac{|Q|}{F} \qquad (15)$$

Über die Bestimmung der zutitrierten Menge an H^+ ($= \Delta n_{H+}$) in Abhängigkeit der geflossenen Ladung Q ist die Berechnung des Faktors z möglich.

Um die Apparatur zu prüfen, wurde an einer Gold-Elektrode mit konstantem Strom gemäß

$$2\ H^+ + 2\ e^- \longrightarrow H_2 \qquad (16)$$

Wasserstoff entwickelt. Abbildung 26 zeigt, daß sich hierfür wie erwartet z=1 ergab. An der Gegenelektrode findet zwar eine pH-Verschiebung durch die anodische Wasserzersetzung statt, die zwischen Gegen- und Meßelektrode angebrachten engen Fritten verhindern jedoch weitgehend eine Durchmischung der Elektrolytlösungen mit verschiedenem pH während der ersten Stunden; für den weiteren Verlauf der Reduktion trifft das nicht mehr zu.

Im Fall der Reduktion der Rostschichten nach Gleichung (5) sollte gelten:

$$\Delta n_{H^+} = 3 \cdot \frac{|Q|}{F}; \quad \text{d.h. } z = 3 \qquad (17)$$

Falls die gebildeten Fe^{2+}-Ionen als $Fe(OH)_2$ ausfallen, sollte für z ein Wert von 1 gefunden werden:

$$\gamma\text{-FeOOH} + H^+ + e^- \longrightarrow Fe(OH)_2 \qquad (18)$$

In Abbildung 26 sind die experimentell ermittelten Werte von z als Funktion der umgesetzten Ladung innerhalb der ersten 10 Stunden aufgetragen. Die Daten gelten für eine Reduktion in nahezu-Fe^{2+}-freier Lösung.

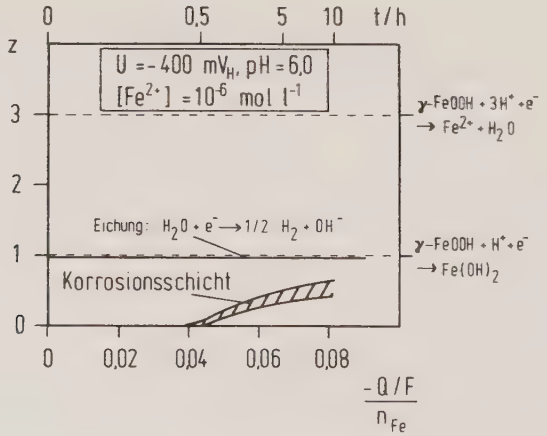


Abb. 26: Bestimmung der pro Ladungseinheit zutitrierten Menge an H^+ in Abhängigkeit der umgesetzten Reduktionsstrommenge

Abbildung 26 zeigt, daß während des Stadiums I nahezu kein OH^- in den Elektrolyten gelangt und auch nach 10 h sich erst ein Wert von z = 0,5 bis 0,7 einstellt. Nach diesen Daten ist mit pH-Werten in der Korrosionsschicht von ca. 11 - 12 während der ersten 10 h der Reduktion zu rechnen.

Während einer Reduktion in $2 \cdot 10^{-3}$ molarer Fe^{2+}-Lösung wird über die gesamte Dauer des Versuches kein H^+ der Elektrolytlösung zugegeben. Das ist zu verstehen, wenn für 2N Elektronen, die als Reduktionsstrom in die Oxidschicht gelangen, N Fe^{2+}-Ionen dem Elektrolyten entzogen werden, z.B. durch Einbau in die reduzierte Rostschicht. Experimentell ergibt sich bei einer Reduktionsstrommenge von $-(Q/F)/n_{Fe^{2+}} = 0{,}172$ ein analytisch bestimmter Wert für das eingebaute Fe^{2+} von $(n_{Fe^{2+}}/n_{Fe}) \approx 0{,}09$, d.h. das erwartete Verhältnis von 2:1 wird gut erfüllt.

Um den Einfluß der Alkalisierung des Porenelektrolyten auf den Ablauf der Reduktionsreaktion zu untersuchen, wurde eine Korrosionsschicht in Gegenwart eines Hydrogenphtalat/NaOH-Puffers von pH = 6,0 bei -400 mV_H reduziert. In diesem Fall sollte eine Alkalisierung des Porenelektrolyten weitgehend vermieden werden. Abbildung 27 zeigt die Ergebnisse des Versuches. Es werden zunächst im Vergleich zu den zuvor diskutierten Reduktionsversuchen sehr hohe Reduktionsströme registriert. Der Endwert der Reduktionsstrommenge lag z.B. in Abbildung 17a für die Fe^{2+}-freie Lösung bei $-(Q/F)/n_{Fe} \approx 0{,}17$ und wurde nach ca. 150 h erreicht. Abbildung 27 zeigt, daß bei der Reduktion in gepufferter Lösung der gleiche Wert schon nach wenigen Stunden erreicht ist. Dieses Ergebnis ist verständlich, da die Alkalisierung des Porenelektrolyten zu einem starken Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion (5) führt (Reaktionsordnung in H^+ = 3 !). In dem gepufferten System werden entsprechend höhere Reduktionsströme registriert.

Nach Abbildung 27 sammeln sich die gebildeten Fe^{2+}-Ionen zu Beginn der Reduktion in hoher Konzentration in der Rostschicht an. Entsprechend wird auch in der ersten Hälfte des Versuches die Bildung von Fe_3O_4 beobachtet. Nach Abbildung 15a ist bei pH = 6,0 hierfür eine Konzentration an Fe^{2+} von 1 mol l^{-1} erforderlich. Ein vollständiges Zurückhalten der Fe^{2+}-Ionen ist aber in Gegen-

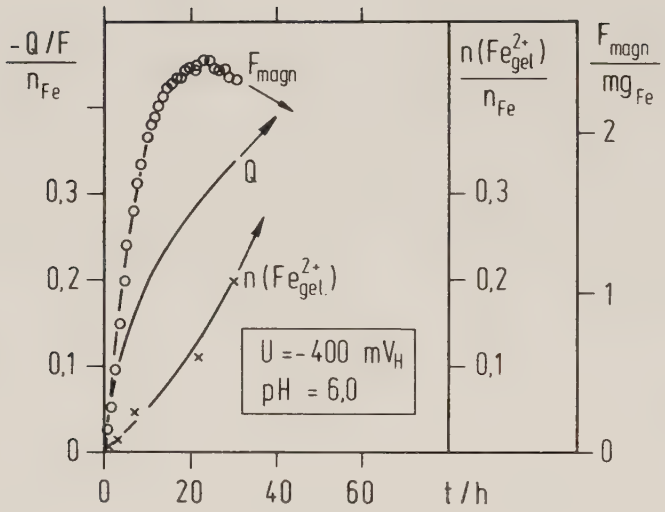


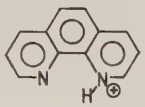
Abb. 27: Reduktion einer Korrosionsschicht in Gegenwart eines Hydrogenphtalat-NaOH-Puffers

wart des Puffers nicht möglich, die Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten steigt schnell an. Es verlangsamt sich die Bildungsgeschwindigkeit von Fe_3O_4, der Reduktionsstrom dient zu einem immer größer werdenden Teil zur Bildung von Fe^{2+}, das in den Elektrolyten diffundiert. Das entspricht dem in Kapitel 4.3.2.1. skizzierten Modell, nach dem die Reaktion (5) bei dem sauren pH schnell ablaufen sollte, während die Bildungsgeschwindigkeit von Fe_3O_4 bei pH = 6,0 nach Gleichung (6) langsam sein dürfte. In einer letzten Phase wird Fe_3O_4 schließlich sogar abgebaut. Der Abbau des Fe_3O_4 wird vielleicht spezifisch durch die Phtalat-Ionen hervorgerufen. Es ist bekannt [62], daß die in Pufferlösungen enthaltenen Anionen häufig komplexierend wirken und zu einer beschleunigten Auflösung der Eisenoxide führen.

b) Abfangen der Fe^{2+}-Ionen

Zur Stützung des vorgeschlagenen Modells der Fe_3O_4-Bildung über zwischenzeitlich gelöstes Fe^{2+} wurde ein Versuch durchgeführt, die in Reaktion (5) freiwerdenden Fe^{2+}-Ionen abzufangen, um die Folgereaktion (6) zu unterbinden. Als Reagenz zur

Komplexierung der Fe^{2+}-Ionen dient ortho-Phenanthrolinium-chlorid, das spezifisch Fe^{2+}- und keine Fe^{3+}-Ionen bindet (63) (Reaktion 19):

PhH^+ ≡ 

$$3\ PhH^+ + Fe^{2+} \longrightarrow FePh_3^{2+} + 3\ H^+ \qquad (19)$$

Reaktion (19) verdeutlicht, daß neben der Komplexierung der entstehenden Fe^{2+}-Ionen auch die über Reaktion (5) verbrauchten 3 H^+-Ionen vollständig zurückgebildet werden, so daß das Reagenz über die Komplexierungsreaktion auch als Puffer wirkt. In Abbildung 28a ist das Ergebnis des Versuches dargestellt. An den aus der Probe heraustretenden roten Schlieren des Komplexes ist zu erkennen, daß von Beginn der Reaktion an Fe^{2+} in den Elektrolyten geht. Abbildung 28b zeigt, daß zwar zunächst weniger Fe^{2+} in die freie Elektrolytlösung gespült wird als der umgesetzten Strommenge entspricht, daß aber nach einigen Stunden die aus dem Strom-Zeit-Integral berechnete Menge an Fe^{2+} vollständig im Elektrolyten nachzuweisen ist.

Wie zu erwarten wird bei der Reduktion in Gegenwart von o-Phenanthrolin kein Fe_3O_4 gebildet. Die röntgenographische Untersuchung zeigt, daß die Probe nach der Reduktion reines α-FeOOH enthält. Dies ist elektrochemisch inaktiv; es sind keine weiteren Reduktions- und Oxidationsprozesse zu beobachten.

Wiederum sind die Reduktionsströme etwa um den Faktor 5 größer als bei einer Reduktion ohne Zusatz eines Puffers oder Komplexbildners.Das erklärt sich durch die Pufferwirkung des Komplexbildners, die zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes von 6,0 in dem Porensystem führt. Die insgesamt umgesetzte kathodische Strommenge ist ca. 3,5 mal so groß wie die ohne o-Phenanthrolinzusatz bestimmte (zum Vergleich: Abbildung 28a und Abbildung 15). In Gegenwart des Komplexbildners wird das gesamte in der Rostschicht enthaltene γ-FeOOH zu Fe^{2+} reduziert, während sonst - bei Bildung von Fe_3O_4 - nur ca. 33% der in γ-FeOOH enthaltenen Fe^{3+}-Ionen zu reduzieren sind.

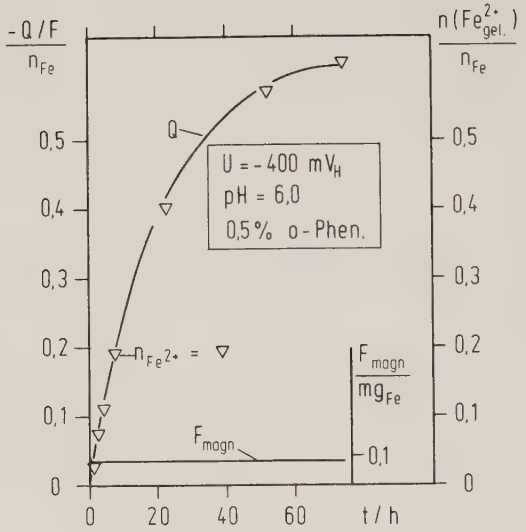


Abb. 28a:
Reduktion einer Rostschicht in Gegenwart von 0,5% o-Phenanthrolin

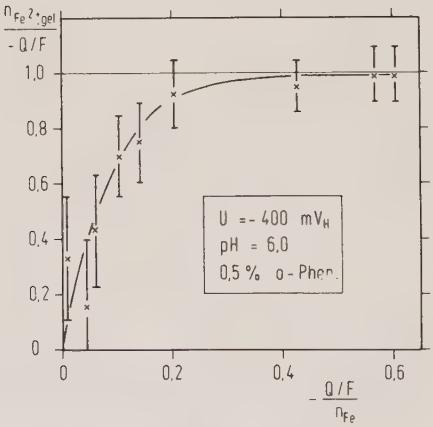


Abb. 28b:
Bestimmung des in Lösung gegangenen Fe^{2+} als Funktion der Reduktionsstrommenge

Es wurde auch versucht, das gebildete Fe^{2+}-haltige Zwischenprodukt im Anschluß an Stadium I nach Abschalten des Reduktionsstromes aus der Schicht zu lösen. Es sollte sich nach einiger Zeit der außen festgelegte pH = 6,0 auch in der Schicht einstellen und so das Zwischenprodukt - falls es als $Fe(OH)_2$ vorliegt - eventuell lösen. Innerhalb von 40 h gelingt ein Heraus-

lösen der Fe^{2+}-Ionen nicht: von den 1,9 mg Fe^{2+}, die entsprechend einer Reduktionsstrommenge von 3,2 As gebildet worden waren, sind nach 40 h nur 0,2 mg im Elektrolyten nachzuweisen. Sind die im ersten Reduktionsstadium gebildeten Fe^{2+}-Ionen adsorptiv gebunden, so ist die beobachtete hohe Immobilität verständlich. Der Reduktionsstrommenge von 3,2 As entspricht die Bildung von $2 \cdot 10^{19}$ Fe^{2+}-Ionen. Diese würden bei dichtester Belegung und einem angenommenen Ionenradius von 0,74 Å [64] eine Fläche von ca. 0,5 m^2 beanspruchen. Da die Oberfläche der Korrosionsschicht ca. 3 m^2 beträgt (Kapitel 4.1.), ist eine vollständige Adsorption der gebildeten Fe^{2+}-Ionen möglich.

c) Untersuchung der Bildung von Fe_3O_4 aus Fe^{2+} und γ-FeOOH

Eigene Experimente zeigen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren [6, 48], daß die Reaktion (6) tatsächlich ablaufen kann. So reagieren elektrolytisch abgeschiedene γ-FeOOH-Filme (Darstellung nach [65]) in einer $Fe(OH)_2$-Suspension von pH = 8-9 sehr schnell unter Fe_3O_4-Bildung (Abbildung 29). Es stellt sich während der Reaktion ein Ruhepotential von -300 mV_H bis -500 mV_H ein; das Ruhepotential entspricht damit dem Potentialbereich, bei dem während der Reduktion der Korrosionsschichten die Fe_3O_4-Bildung beobachtet wird. Die Reaktion selbst ist röntgenographisch zu verfolgen.

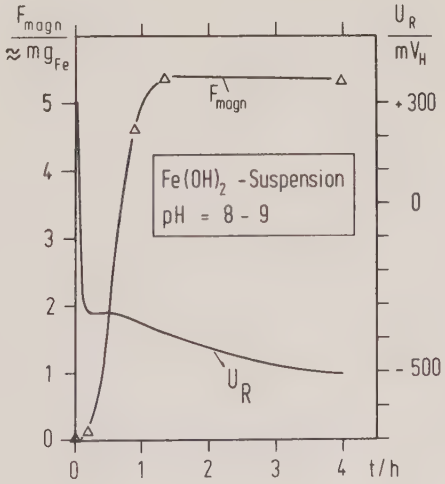


Abb. 29:
Bildung von Fe_3O_4 aus $Fe(OH)_2$ und γ-FeOOH

Eine von dem in den vorstehend geschilderten Versuchen als Ausgangsmaterial verwendeten γ-FeOOH-Film angefertigte REM-Aufnahme zeigt, daß dieser nicht kompakt sondern recht porös ist. Die bei den Versuchen über die Reaktion mit Fe^{2+} gebildeten Magnetit-Schichten sind weiteren Untersuchungen nur schwer zugänglich. Sie zeigen eine schlechte Haftung auf der Gold-Elektrode, sind sehr schwammig, neigen zum Abfallen und enthalten erhebliche Anteile von $Fe(OH)_2$ aus der Lösung. So ist z.B. eine chemische Analyse auf den Fe^{2+} bzw. Fe^{3+}-Gehalt ebenso wie eine elektrochemische Untersuchung der Schicht nicht möglich.

Auch die atmosphärisch gebildeten Rostschichten können in einer frisch angesetzten $Fe(OH)_2$-Suspension bei pH = 8 - 9 unter Fe_3O_4-Bildung reagieren. In 0,1 molarer Fe^{2+}-Lösung bei pH = 6,0 ist hingegen auch nach langen Zeiten keine Umwandlung des in der Rostschicht enthaltenen γ-FeOOH in Fe_3O_4 zu beobachten. Diese Versuche zeigen, daß - wie oben postuliert - die Magnetitbildung erst dann einsetzt, wenn eine genügende Alkalisierung des Elektrolyten erreicht ist.

Über den Mechanismus der Reaktion (6) sagen die diskutierten Experimente noch wenig aus. Die Summenreaktion (6) läßt sich auch in zwei elektrochemische Teilreaktionen zerlegen, die am Ruhepotential mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen.

$$Fe^{2+} + 2\ OH^- + 2\ \gamma\text{-FeOOH} \longrightarrow Fe_3O_4 + 2\ H_2O \qquad (6)$$

$$2\ \gamma\text{-FeOOH} + 6\ H^+ + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Fe^{2+} + 4\ H_2O \qquad (6a)$$

$$3\ Fe^{2+} + 8\ OH^- \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_2O + 2\ e^- \qquad (6b)$$

Nach Gleichung (6b) wäre die Bildung von Fe_3O_4 durch eine Oxidation von Fe^{2+} in alkalischer Umgebung bei U = -400 mV_H möglich. Es wurden deshalb Versuche durchgeführt, an einer Au-Elektrode aus alkalischer, Fe^{2+}-haltiger Lösung Fe_3O_4 nach Gleichung (6b) abzuscheiden. Eine elektrochemische Oxidation derartiger Lösungen ist auch sehr leicht möglich, es bildet sich aber nie Fe_3O_4 sondern stets ein grünlich gefärbtes Fe(II)-Fe(III)-Hydroxid, so daß es fraglich ist, ob Reaktion (6b) tatsächlich abläuft.

4.3.2.3. Zusammenfassende Darstellung des Reduktionsverhaltens

Nach Anlegen eines Reduktionspotentials von U = -400 mV_H beginnt die reduktive Auflösung des γ-FeOOH nach Reaktion (5). Die dabei gebildeten Reaktionsprodukte OH^- und Fe^{2+} verbleiben in dem Porensystem der Rostschicht. Im einfachsten Fall werden in einer äußeren Schicht des γ-FeOOH von der Dicke maximal einiger Monolagen Fe^{3+}-Ionen zu Fe^{2+}-Ionen reduziert und zur Kompensation der Ladungen H^+-Ionen in das Sauerstoffteilgitter eingebaut, d.h. letztlich O^{2-}-Ionen in OH^--Ionen umgewandelt. Die damit verbundene Erhöhung des pH-Wertes in der Schicht führt zu einem starken Abfall des Reduktionsstromes nach Reaktion (5), u.a. auch deshalb, weil das Potentialgefälle in der Helmholtzschicht häufig vom pH-Wert abhängt und z.B. bei Passivschichten mit steigendem pH um 60 mV/pH erniedrigt wird (s. Seite 92 [73]). Die pH-Verschiebung ist zudem so groß, daß nach Abbildung 18a die gewählten Anfangsbedingungen (pH = 5,0, 6,0, 9,0) keinen sehr großen Einfluß auf die Reduktionsströme zu Beginn der Reaktion haben. Bei Zugabe eines Puffers ist die Aufrechterhaltung des pH-Wertes von 6,0 auch in den Poren der Rostschicht weitgehend möglich. Dementsprechend werden die höchsten Reduktionsströme gemessen, die zudem über längere Reduktionszeiten hin konstant sind.

Nach genügender pH-Verschiebung und Fe^{2+}-Anreicherung wird Fe_3O_4 zur thermodynamisch stabilen Phase (Abbildung 25), und es setzt eine Magnetit-Bildung nach Reaktion (6) ein. Die Fe_3O_4-Bildung wird durch einen alkalischen pH beschleunigt, mit Ablaufen der Reaktion (6) wird aber OH^- verbraucht, was zu einer Verlangsamung der Reaktion (6) und einer Beschleunigung der reduktiven Auflösung von γ-FeOOH nach Reaktion (5) führt. Es ist somit anzunehmen, daß Abbau von γ-FeOOH und Bildung von Fe_3O_4 kinetisch über den pH-Wert im Porensystem des Rostes aneinander gekoppelt sind, so daß auch der beobachtete lineare Zusammenhang zwischen gebildeter Menge an Fe_3O_4 und geflossener Reduktionsstrommenge erklärbar wird (Abbildung 17c und 18c). Nach den Abbildungen 23 und 24 findet die Fe_3O_4-Bildung unter teilweiser Aufzehrung des in Stadium I gebildeten Fe^{2+} statt.

Eine Erhöhung der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten bewirkt, daß

nun das im Magnetit gebundene Fe^{2+} nicht ausschließlich über Reaktion (6) gebildet werden muß, es kann auch dem Elektrolyten entstammen. So ist die Beschleunigung der Fe_3O_4-Bildung verständlich. Mit der schneller ablaufenden Fe_3O_4-Bildung verbunden ist ein kleinerer pH-Wert in der Korrosionsschicht im Vergleich zur langsameren Magnetit-Bildung in Fe^{2+}-freier Lösung. Der saurere pH führt zu einer beschleunigten Auflösung des γ-FeOOH und damit auch zu höheren Reduktionsströmen bei einer Reduktion in der $2 \cdot 10^{-3}$ molaren Fe^{2+}-Lösung (Abbildung 17a). Aber auch hier muß zunächst die Reaktion (5) ablaufen, um über eine pH-Verschiebung das Existenzgebiet des Fe_3O_4 zu erreichen. Die Ladung, die dabei während des Stadiums I fließt, ist in der höher konzentrierten Fe^{2+}-Lösung deutlich kleiner als im Falle der Fe^{2+}-freien Lösung.

Bei einem pH-Wert von 5,0 ist zur Erreichung des Existenzgebietes von Fe_3O_4 eine größere pH-Verschiebung in der Schicht erforderlich als bei pH = 6,0. Die Reduktionsströme, die zu dieser pH-Verschiebung nötig sind, werden gegen Ende der Reduktion, wenn die Menge des γ-FeOOH schon klein geworden ist, nicht mehr aufgebraucht, so daß nun das über die Reduktion des γ-FeOOH gebildete Fe^{2+} in den Elektrolyten diffundiert. Ausgehend von pH = 6,0 sind die erforderliche pH-Verschiebung und die damit verbundenen Reduktionsströme kleiner, so daß die Abdiffusion des Fe^{2+} erst bei sehr langen Reduktionszeiten und entsprechend kleinen Reduktionsströmen zu beobachten ist (Abbildung 18c).

Schließlich muß berücksichtigt werden, daß bei einem alkalischen pH nicht nur Fe_3O_4 sondern auch α-FeOOH gegenüber Fe^{2+} thermodynamisch stabil ist (Abbildung 25). Die Oxidation von Fe^{2+} zu α-FeOOH nach Reaktion (14) scheint aber nur bei sehr alkalischen pH-Werten (Reaktionsordnung in OH^- = 3) mit merklicher Geschwindigkeit abzulaufen, so daß sie bei den hier diskutierten Versuchen nur bei einer Reduktion bei pH = 9,0 beobachtet wurde.

Das bislang vorgestellte Modell der Reduktion von γ-FeOOH und Bildung von Fe_3O_4 geht davon aus, daß die Phasenumwandlung über zwischenzeitlich gelöste Ionen abläuft, z.B. nach einer Reaktionsfolge:

$$\gamma\text{-FeOOH} \longrightarrow Fe^{2+} \longrightarrow Fe(OH)_2 \longrightarrow \text{"GR II"} \longrightarrow Fe_3O_4$$

wie sie nach den Ergebnissen von Cohen[36] und Misawa[27] naheliegen würde (s. auch [6] und Abbildung 2). Eine genauere Betrachtung der Strukturen der beteiligten Phasen läßt allerdings auch eine direkte Umwandlung von γ-FeOOH in Fe_3O_4 möglich erscheinen. So besitzt γ-FeOOH eine Struktur [77], in der die Sauerstoffionen schichtweise angeordnet sind. Innerhalb der Schicht liegt eine kubisch-dichteste Kugelpackung der Sauerstoffionen vor, alle Oktaederlücken sind mit Fe^{3+}-Ionen belegt. Die Schichten sind untereinander über H-Brücken verbunden. So entspricht das Sauerstoffteilgitter innerhalb einer Schicht dem O-Teilgitter in Fe_3O_4. Im Gegensatz dazu ist das Sauerstoffteilgitter im α-FeOOH im Sinne einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung angeordnet, eine Umwandlung in Fe_3O_4 ist so weniger leicht möglich. Die engen strukturellen Beziehungen zwischen γ-FeOOH und Fe_3O_4 werden auch durch die Dehydratisierungsreaktion der Eisenoxidhydroxide verdeutlicht: γ-FeOOH wandelt sich unter H_2O-Abspaltung in γ-Fe_2O_3 mit ebenfalls kubisch-dichtester Kugelpackung der O^{2-}-Ionen und eng mit Fe_3O_4 verwandter Struktur um, α-FeOOH hingegen in α-Fe_2O_3, das wie α-FeOOH eine hexagonal-dichteste Kugelpackung der Sauerstoffionen aufweist.

Die aufgezeigten strukturellen Beziehungen führen zu einem alternativen Modell über den Ablauf der Reduktion:

1. In einem ersten Reduktionsschritt werden ein Teil der Fe^{3+}-Ionen in der Randschicht von γ-FeOOH, eventuell auch von α-FeOOH zu Fe^{2+}-Ionen reduziert, ein entsprechender Anteil von O^{2-}-Ionen wird in OH^--Ionen umgewandelt. Mit der Reaktion ist eine Alkalisierung des Elektrolyten verbunden, die zu dem Abfall des Reduktionsstromes führt, da der Potentialabfall in der Helmholtz-Schicht kleiner wird.

2. Ist das Potential genügend negativ, so wird Fe_3O_4 gegenüber γ-FeOOH thermodynamisch stabil. Es setzt nun eine Umwandlung des γ-FeOOH-Gitters ein. Die im ersten Reduktionsschritt gebildeten Fe^{2+}-Ionen diffundieren in das Innere des Kristalls, hier werden zusätzlich weitere Fe^{3+}-Ionen zu Fe^{2+} reduziert, und die Oktaeder- und Tetraederlücken des schon vorhandenen Sauerstoffteilgitters in der Weise gefüllt, daß das Fe_3O_4-Gitter resultiert. Zur Kompensation der Ladungen werden Pro-

tonen der OH^--Gruppen in γ-FeOOH abgespalten und diffundieren nach außen bzw. ein Proton wird von einer OH^--Gruppe auf eine Nachbargruppe übertragen (Bildung von H_2O); die verbleibenden O^{2-}-Ionen stellen einen Teil des Magnetitgitters dar. Letztlich resultiert ein hydratisiertes Fe_3O_4. Eine weitergehende Reduktion des α-FeOOH tritt unter dem hier diskutierten Aspekt nicht auf, da zum einen Fe_3O_4 gegenüber α-FeOOH kaum stabil ist (Abb. 25b) und zum anderen das Sauerstoffteilgitter des α-FeOOH nicht dem des Fe_3O_4 entspricht, so daß die Umwandlung auch kinetisch gehemmt ist.

3. Der Einfluß des pH-Wertes auf das Reduktionsgeschehen ist darin zu sehen, daß bei einem sauren pH der Potentialabfall in der Helmholtz-Schicht so groß wird, daß deutliche Auflösungsströme resultieren. Umgekehrt ist bei einem alkalischen pH der Auflösungsstrom klein, die Fe_3O_4-Bildung tritt aus thermodynamischen und eventuell auch kinetischen Gründen (Abdiffusion von H^+ aus dem Gitter in den Elektrolyten) bevorzugt auf.

4. Der Einfluß der erhöhten Fe^{2+}-Konzentration ist darin zu sehen, daß nun mehr Fe^{2+} von außen in das γ-FeOOH-Gitter diffundiert, und so die Umlagerung des Gitters beschleunigt wird.
   Wird umgekehrt die Aktivität der Fe^{2+}-Ionen durch eine Komplexierung mit o-Phenanthrolin erniedrigt, so kann dadurch die Aktivierungsenergie für den Übergang der Fe^{2+}-Ionen aus der reduzierten Randschicht in den Elektrolyten derart erniedrigt werden, daß ausschließlich ein Auflösungsstrom und keine Fe_3O_4-Bildung mehr beobachtet wird.

Beide skizzierten Modelle - die Bildung von Fe_3O_4 über zwischenzeitlich gelöste Fe^{2+}-Ionen bzw. die Umlagerung von γ-FeOOH in Fe_3O_4 über eine sich ausbreitende reduzierte Randschicht - können an Hand der vorliegenden Experimente nicht unterschieden werden.

4.4. Oxidationsverhalten

In den Kapiteln 4.2. und 4.3. wurde dargestellt, daß das in der Rostschicht enthaltene γ-FeOOH in zwei Stadien zu reduzieren ist. So ist verständlich, daß sich auch das Oxidationsverhalten der zuvor reduzierten Probe in mehrere Stadien unterteilen läßt:

I : die Oxidation von Proben, die noch nicht bis zur Fe_3O_4-Bildung reduziert wurden,

II : die Oxidation von Proben, bei denen die Fe_3O_4-Bildung noch nicht abgeschlossen ist und

III : die Oxidation von Proben nach beendeter Fe_3O_4-Bildung.

Die zu diesen Stadien gewonnenen experimentellen Ergebnisse sollen zunächst getrennt vorgestellt werden. Dabei interessiert insbesondere die Frage, ob die von Evans[5] postulierte Reoxidation des Fe_3O_4 zu γ-FeOOH (Reaktion 4, Seite 2) möglich ist.

4.4.1. Oxidationsverhalten reduzierter Proben vor der Bildung von Fe_3O_4

Vor der Bildung von Fe_3O_4 ist eine leichte und weitgehend vollständige Reoxidation der Probe möglich. Um Veränderungen des Reduktions-Oxidations-Verhaltens in Abhängigkeit der Zahl der untersuchten Reduktions-Oxidations-Zyklen zu erfassen, wurde die Probe potentiokinetisch mit einem Dreick-Potential-Zeit-Programm zwischen -300 mV_H und +600 mV_H polarisiert. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 30 mV/min, das entspricht einer Zeit von 1 h für einen vollständigen Reduktions-Oxidations-Zyklus.

Um nach den Ergebnissen von Abbildung 12 eine Bildung von Fe_3O_4 zu verhindern, wurde die Probe nur bis -300 mV_H polarisiert. Durch die Umkehr des Potentialvorschubs und die angegebene Potentialvorschubgeschwindigkeit ist eine vollständige Reduktion der Probe nicht möglich. Es konnte nur eine Reduktionsstrommenge von $-(Q/F)/n_{Fe} = 0{,}016$ umgesetzt werden im Vergleich zu einem Maximalwert von 0,04 bei einem potentiostatischen Halteversuch

bei -300 mV_H (Abbildung 12). Bei der anschließend durchlaufenen anodischen Polarisation zwischen -300 mV_H und +600 mV_H läßt sich der Reoxidationsgrad bestimmen. Abbildung 30a zeigt den beobachteten Strom-Zeit-Verlauf in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei dem angegebenen Potential-Zeit-Programm. Abbildung 30b ist die entsprechende Strom-Potential-Kurve für den 1. bzw. 80. Zyklus zu entnehmen. Beide Auftragungen zeigen, daß sich das Verhalten der Probe innerhalb von 80 Zyklen nur unwesentlich ändert.

Die Reoxidation der zuvor reduzierten Proben setzt bereits bei sehr negativen Potentialen zwischen -300 mV_H und -200 mV_H ein. Über ein Festhalten des Potentials bei 0 mV_H während eines Oxidationslaufes kann gezeigt werden, daß hier schon 80% der maximalen Oxidationsstrommenge umzusetzen sind. Bei vorgegebener Reduktionsstrommenge hat auch eine Variation der Potentialvorschubgeschwindigkeit während des Oxidationslaufes von 30 mV/min auf 15 mV/min keinen Einfluß auf die geflossene Oxidationsstrommenge.

Die Strom-Zeit-Integrale der Oxidation und der Reduktion kompensieren sich vollständig, d.h. es gilt:

$$Q_{red.} \approx Q_{ox.} \; ; \qquad \frac{|Q| / F}{n_{Fe}} \approx 0{,}016$$

Dabei ist in einem Potentialbereich von -200 mV_H bis +250 mV_H sowohl eine Reduktion als auch eine Oxidation der Probe möglich. Durch die Reduktion ändert sich die Probe so, daß sie anschließend bei dem gleichen Potential oxidierbar ist. Das deutet darauf hin, daß die Reaktion jeweils sehr nahe am Gleichgewichtspotential erfolgt. So wird bei einer Erhöhung des Potentials schon nach wenigen mV ein anodischer Strom beobachtet. Hierzu dürfte auch die Veränderung der Konzentration der Reaktionspartner (Fe^{2+}, OH^-) beitragen.

Die nach 80 Zyklen insgesamt umgesetzte anodische und kathodische Strommenge von:

$$\frac{|Q_{ges}| / F}{n_{Fe}} \approx 80 \cdot 0{,}016 = 1{,}28$$

ist größer als die für eine vollständige Umladung der Schicht entsprechend $Fe^{3+} \longleftrightarrow Fe^{2+}$ erforderliche Menge. Das zeigt, daß

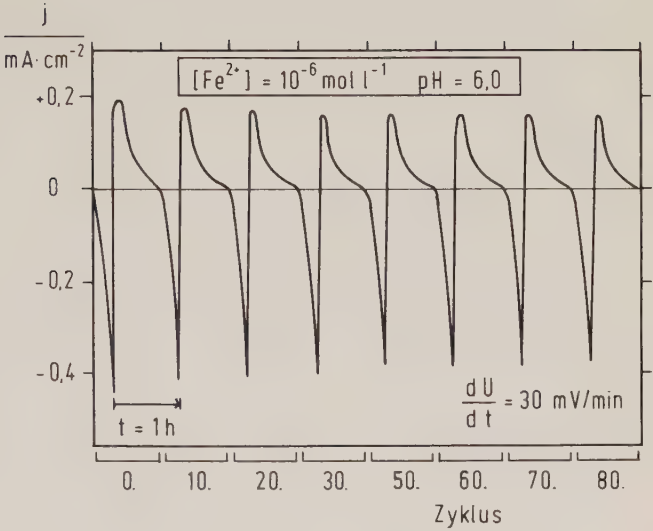


Abb. 30a:
Potentiokinetische Reduktion und Oxidation einer Korrosionsschicht zwischen -300 mV_H und +600 mV_H nach einem Dreieck-Potential-Zeit-Programm

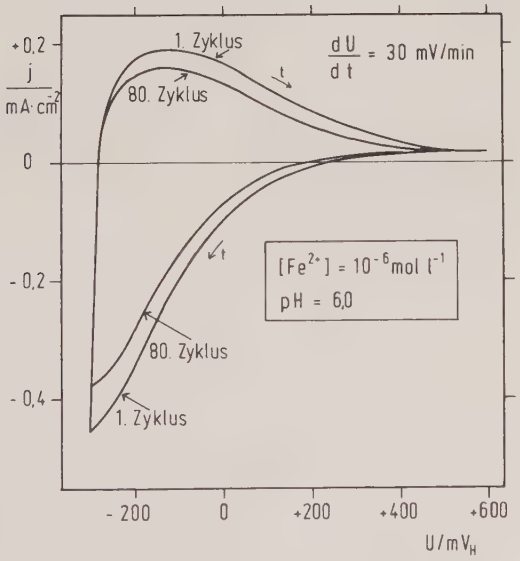


Abb. 30b:
Strom-Spannungs-Kurve einer potentiokinetischen Reduktion bzw. Oxidation nach 1 bzw. 80 Redox-Zyklen

der Prozeß tatsächlich reversibel verläuft. Bei einer anschließenden chemischen Analyse der Schicht nach der letzten Oxidation wird nur ein Fe^{2+}-Gehalt von weniger als 2% gefunden. Eine Zugabe von H^+ bzw. OH^- zur Konstanthaltung des äußeren pH (= 6,0) erfolgt über die Dauer des Versuches nicht, d.h. die während der Reduktion nach den Ergebnissen des Abschnitts 4.3.2.2. zu erwartende pH-Verschiebung wird während der folgenden Oxidation wieder rückgängig gemacht.

Eine Bildung von Fe_3O_4 kann - wie magnetische und röntgenographische Untersuchungen zeigen - nicht beobachtet werden, ebensowenig ein Anstieg der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten über die Dauer des Versuches.

Die bei den elektrochemischen Versuchen beobachtete hohe Reversibilität läßt vermuten, daß nach jedem Oxidationszyklus wieder das ursprüngliche Phasengemisch aus α-FeOOH und γ-FeOOH hergestellt ist. Dagegen zeigt eine röntgenographische Analyse der Korrosionsschicht nach dem 80. Zyklus nur noch sehr schwache Reflexe von γ-FeOOH im Vergleich zu den bei anderen Proben nach der atmosphärischen Korrosion bestimmten Intensitäten. Diese deutliche Veränderung der Intensitäten der Beugungslinien spiegelt sich nicht im elektrochemischen Verhalten der Probe wieder. Wird diese nach 80 Reduktions- und Oxidationszyklen auf -400 mV_H polarisiert, so ist eine Magnetisierungskurve ganz analog der in Abbildung 13, Seite 26 wiedergegebenen zu beobachten. Auch die Magnetisierungs-Ladungs-Kurve unterscheidet sich kaum von dem in Abbildung 15 dargestellten Verlauf. Lediglich der Endwert der Magnetisierung liegt um ca. 15% unter den sonst in Fe^{2+}-freien Lösungen registrierten Werten.

4.4.2. Oxidationsverhalten während der Fe_3O_4-Bildung

Das Oxidationsverhalten Fe_3O_4-haltiger Proben interessiert besonders wegen der von Evans [5] postulierten leichten Oxidierbarkeit des Magnetit zu γ-FeOOH. Nach Evans sollte frisch gebildeter Magnetit hochreaktiv und leicht zu oxidieren sein, während gealtertes Fe_3O_4 relativ stabil ist.

Um diese Hypothese zu prüfen, wurden folgende Experimente durchgeführt:

1. Die Probe wird eine kurze Zeit potentiostatisch bei -400 mV_H polarisiert und dabei werden die geflossene Strommenge und die resultierende Magnetisierung bestimmt.

2. Anschließend wird das Oxidationsverhalten der so reduzierten Probe untersucht, und zwar über eine potentiostatische Polarisation bei +600 mV_H (Abbildung 31) bzw. über eine potentiokinetische Polarisation bei Potentialen zwischen -400 mV_H und +600 mV_H (Abbildung 32a und 33a). Über die Oxidationsstrommenge läßt sich der Reoxidationsgrad ermitteln, über den Magnetisierungsverlauf der mögliche Abbau des Fe_3O_4 zu γ-FeOOH. Bei Gültigkeit der Evans'schen Hypothese sollte der Aufmagnetisierung während kathodischer Polarisation ein schneller Abbau der Magnetisierung während der Oxidation entsprechen.

3. Nach Abfallen des Oxidationsstromes auf vernachlässigbar kleine Werte wird die Probe erneut bei -400 mV_H potentiostatisch für kurze Zeit polarisiert. Anschließend kann erneut das Oxidationsverhalten wie unter Punkt 2 beschrieben untersucht werden. Dieser Wechsel zwischen kurzer Reduktion und möglichst vollständiger Reoxidation wird häufig durchgeführt. Während des Versuches findet kein Elektrolytwechsel statt.

Abbildung 31 zeigt, daß mit der Bildung von Fe_3O_4 Reduktion und Oxidation sich nicht mehr reversibel zueinander verhalten. Im oberen Teil gibt Abbildung 31 die umgesetzte kathodische und anodische Ladung als Funktion der Zeit während einer potentiostatischen Polarisation bei -400 mV_H bzw. +600 mV_H wieder. Der mittlere Teil enthält den gemessenen Magnetisierungsverlauf. Ein Vergleich der kathodisch geflossenen Strommenge mit der anschließend

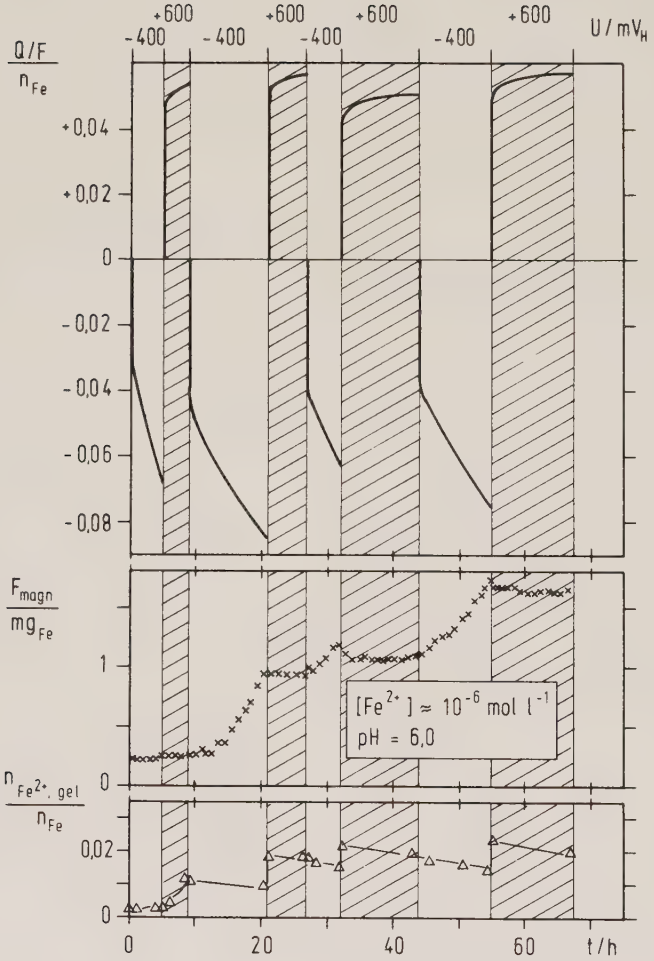


Abb. 31: Alternierende potentiostatische Reduktion und potentiostatische Oxidation einer Korrosionsschicht bei -400 mV_H (□) und +600 mV_H (▨)

bestimmten Oxidationsstrommenge weist eine Differenz auf, die in enger Beziehung zu der während der Reduktion gebildeten Menge an Fe_3O_4 steht. Die Magnetisierung der Probe zeigt einen stufenförmigen Verlauf, d.h. einer Bildung von Fe_3O_4 bei kathodischer Polarisation entspricht keine Oxidation des Fe_3O_4 zu nicht ferromagnetischem γ-FeOOH während der folgenden Oxidation. Somit ist die von Evans postulierte Reaktion auszuschließen.

Im unteren Teil von Abbildung 31 ist die im Elektrolyten gelöste Menge an Fe^{2+} wiedergegeben. Erstaunlicherweise ist mit der Oxidation der Probe ein schneller Anstieg der Eisenionen-Konzentration verbunden. Da die mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie gewonnenen Analysenergebnisse mit spezifisch auf Fe^{2+} reagierenden photometrischen Analysen übereinstimmen, ist davon auszugehen, daß während der Oxidation Fe^{2+} (!) in die Lösung abgegeben wird. Das ist insofern erstaunlich, da Fe^{2+} die reduzierte Komponente des Systems darstellt. Der beobachtete Abfall der Menge an gelöstem Fe^{2+} wird verursacht durch eine oxidative Ausfällung in schlecht mit N_2 gespülten Bereichen der Zelle sowie auch durch einen Einbau des Fe^{2+} in die Korrosionsschicht (siehe Kapitel 4.4.3).

Da die Ergebnisse in Abbildung 31 zeigten, daß nahezu der gesamte Oxidationsstrom in sehr kurzer Zeit fließt, wurde in einem weiteren Experiment versucht, die nach einer vorhergehenden kurzen potentiostatischen Polarisation bei -200 mV_H, -300 mV_H bzw. -400 mV_H möglichen Oxidationsprozesse über eine potentiokinetische Oxidation zu differenzieren. Innerhalb der für die potentiokinetische Oxidation zur Verfügung stehenden Zeit ist eine weitgehend vollständige Oxidation der Schicht möglich. Die in dem Versuch umgesetzten Strommengen sind Abbildung 32a zusammen mit der jeweils zum Ende der Polarisation gemessenen Magnetisierung der Probe zu entnehmen. Die zugehörigen potentiokinetischen Oxidationskurven sind in Abbildung 32b dargestellt. Die Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten liegt bei etwa 10^{-6} mol l^{-1} zu Beginn bis ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} zu Ende des Versuches.

Bei Reduktions-Potentialen von -200 mV_H und -300 mV_H ist - abgesehen von einer Differenz bei dem ersten Versuch - eine weitgehend reversible Reduktion und Oxidation möglich. Das entspricht

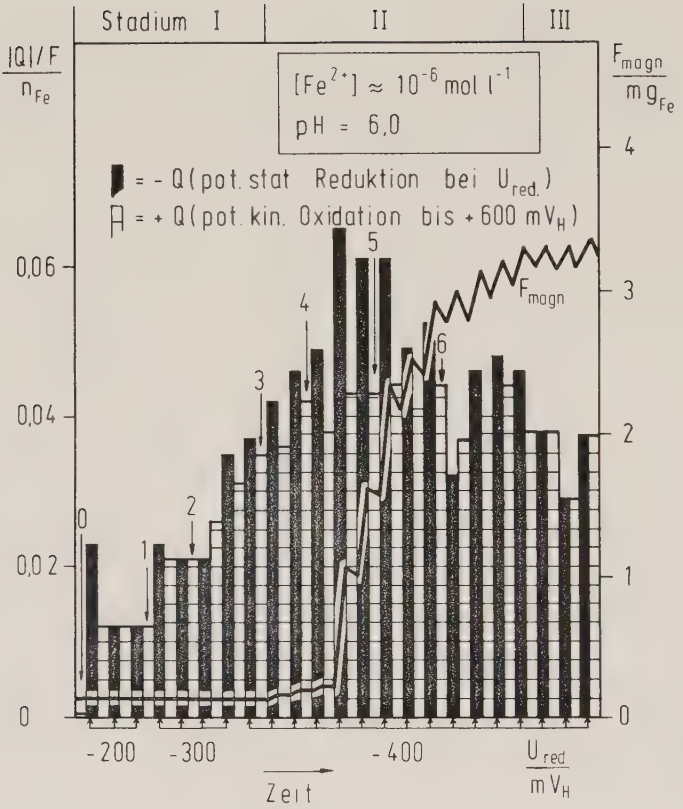


Abb. 32a: Alternierende potentiostatische Reduktion bei U = U_{red} (▮) und potentiokinetische Oxidation bis +600 mV_H (▤); Zahlen siehe Oxidationskurven in Abbildung 32b

den schon im Abschnitt 4.4.1. aufgezeigten Ergebnissen über das Stadium I. Die Oxidationskurven zeigen einen Peak bei einem Potential, das nur wenig positiver liegt als das zuvor angelegte Reduktionspotential. Während der Oxidation derart reduzierter Proben geht kein Fe^{2+} in die Elektrolytlösung.

Bei -400 mV_H setzt die Fe_3O_4-Bildung ein (Stadium II). Damit verbunden sind - wie schon Abbildung 31 zu entnehmen - Diffe-

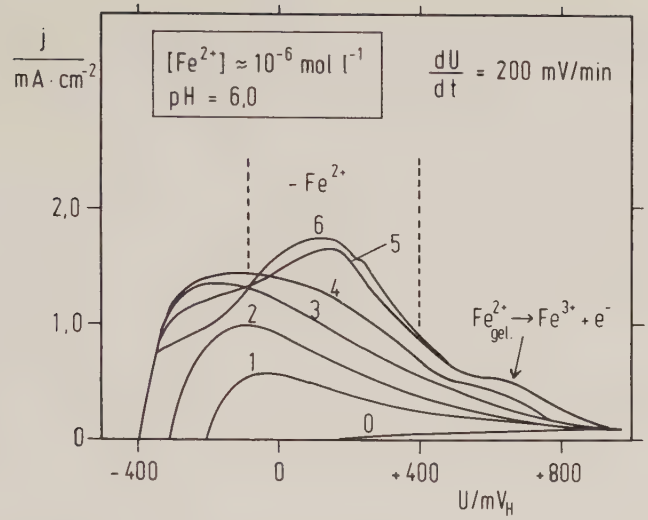


Abb 32b: Potentiokinetische Oxidationskurven zu den in Abbildung 32a angegebenen Zeiten 0 bis 6

renzen zwischen Oxidationsstrommenge und zuvor geflossener Reduktionsstrommenge. Während der Oxidation Fe_3O_4-haltiger Proben ist ein Anstieg der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten nachzuweisen. Die Menge des in Lösung gegangenen Fe^{2+} und die Menge des gebildeten Fe_3O_4 sind zueinander nicht proportional, auch bei der Oxidationskurve (3) in Abbildung 32b kann ein kleiner Anstieg der Fe^{2+}-Konzentration beobachtet werden. Die Magnetisierung der Probe nimmt während der Oxidation um einige Prozent ab. Wie Abbildung 32b zeigt, ändern die Oxidationskurven mit zunehmender Bildung von Fe_3O_4 ihre Form. Der ursprüngliche Oxidationspeak bei -200 mV_H flacht ab und wird zu einer Schulter; dafür bildet sich ein neuer Oxidationspeak bei +200 mV_H, der zum Schluß eine weitere Strukturierung zeigt. Mit Erscheinen dieses Peaks ist der Anstieg der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten verbunden. Das konnte durch Probennahmen zu verschiedenen Zeiten im Oxidationsverlauf eindeutig nachgewiesen werden.

Schließlich zeigt die Magnetisierung der Probe einen nahezu konstanten Wert, d.h. die Fe_3O_4-Bildung ist beendet. Auch jetzt sind weitere Reduktions- und Oxidationsprozesse möglich (Stadium III, Abbildung 32 a). Die mit ihnen verbundenen Strommengen sind

sogar größer als die im Stadium I beobachteten. Auf diese Reaktionen, die wieder weitgehend reversibel ablaufen, wird in Abschnitt 4.4.3. eingegangen.

Abbildung 33a und 33b geben die Ergebnisse eines zu Abbildung 32a und 32b analogen Versuches wieder, nun in Gegenwart einer $2 \cdot 10^{-3}$ molaren Fe^{2+}-Lösung. Das Verhalten ist den in Abbildung 32 diskutierten Resultaten ähnlich, der Beginn der Fe_3O_4-Bildung verschiebt sich allerdings auf -300 mV_H (siehe auch Kapitel 4.2.2.) und der Reoxidationsgrad ist deutlich höher als bei den in Abbildung 32 wiedergegebenen Versuchen.

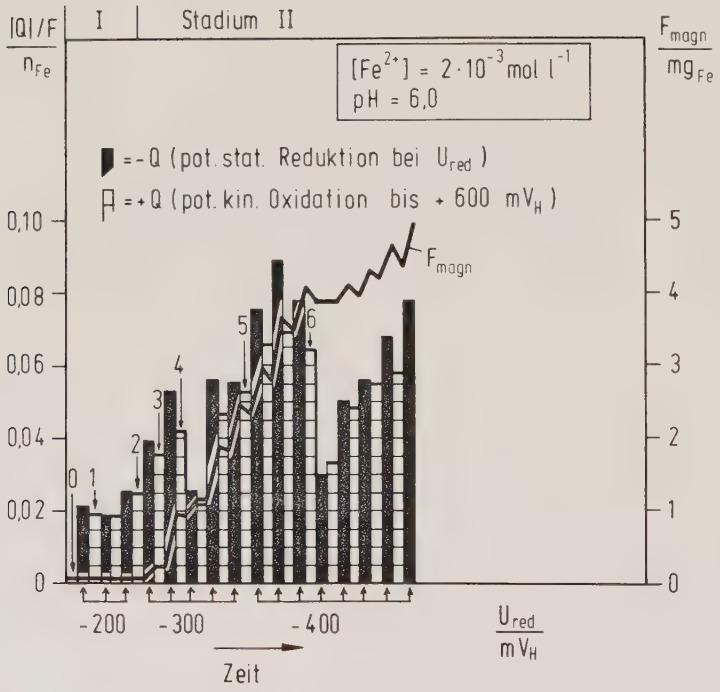


Abb. 33a: Alternierende potentiostatische Reduktion bei $U = U_{red}$ (▮) und potentiokinetische Oxidation bis +600 mV_H (目); Zahlen siehe Oxidationskurven in Abbildung 33b

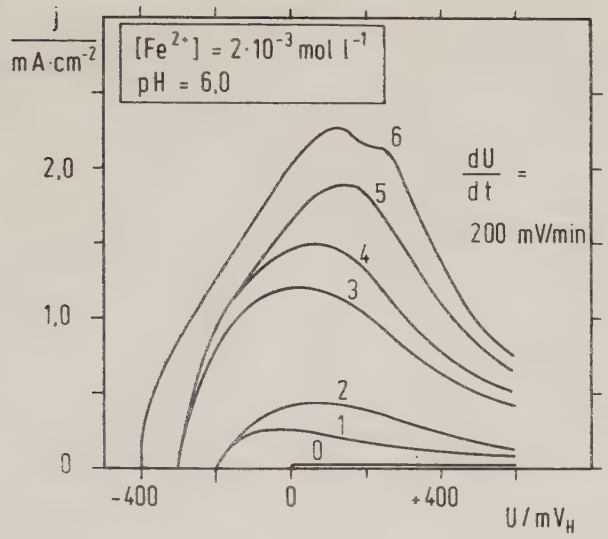


Abb. 33b: Potentiokinetische Oxidationskurven zu den in Abbildung 33a angegebenen Zeiten 0 bis 6

Die bislang vorgestellten Resultate zeigen, daß entgegen der Hypothese von Evans einmal gebildeter Magnetit nicht wieder zu γ-FeOOH zu oxidieren ist. Für eine quantitative Auswertung der Oxidationsprozesse besser geeignet sind jedoch Experimente, bei denen die Probe zunächst potentiostatisch vollständig reduziert und anschließend das Oxidationsverhalten potentiokinetisch untersucht wird. Die Probe darf während der Oxidation allerdings nicht zu lange Zeit bei +600 mV_H polarisiert werden, da sonst das während der Oxidation in Lösung gegangene Fe^{2+} zu Fe^{3+} aufoxidiert wird.

Die Strommengen-Zeit-Verläufe der Reduktion bei -400 mV_H in 10^{-6} und $2 \cdot 10^{-3}$ molarer Fe^{2+}-Lösung sind Abbildung 34a zu entnehmen, die potentiokinetisch aufgenommenen Oxidationskurven zeigt Abbildung 34b. In der 10^{-6} molaren Fe^{2+}-Lösung ist eine Reoxidation von ca. 30% möglich, die während der Oxidation in Lösung gegangene Menge an Fe^{2+} beträgt $(n_{Fe^{2+},\,gel.}/n_{Fe}) = 0{,}015$. Die chemische Analyse der Rostschicht auf den Gehalt an Fe^{2+} nach der Oxidation ergibt einen Wert von $(n_{Fe^{2+},\,Oxid}/n_{Fe}) = 0{,}105$, gebildet wurden während der Reduktion $(n_{Fe^{2+}}/n_{Fe}) = 0{,}177$.

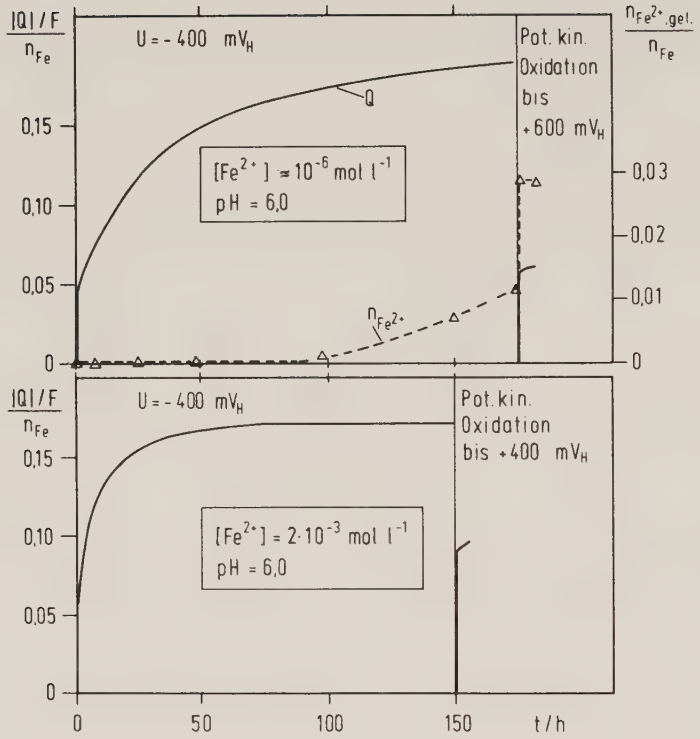


Abb. 34a: Potentiostatische Reduktion einer Korrosionsschicht bei -400 mV_H und anschließende potentiokinetische Oxidation bis +600 mV_H in 10^{-6} molarer (oben) und $2 \cdot 10^{-3}$ molarer (unten) Fe^{2+}-Lösung

Insgesamt nimmt also die Menge an Fe^{2+} in der Korrosionsschicht um 40% während der Oxidation ab. Dem steht eine Abnahme der Magnetisierung von nur 5% entgegen.

Die potentiokinetisch aufgenommene Oxidationskurve (Abbildung 34b) zeigt den ersten Oxidationspeak nur noch in Form eines Plateaus. Der zweite Oxidationspeak, bei dem Ströme von mehreren mA/cm^2 umgesetzt werden, weist eine weitere Strukturierung auf: einen Peak bei 0 mV_H und einen zweiten Peak bei +200 mV_H.

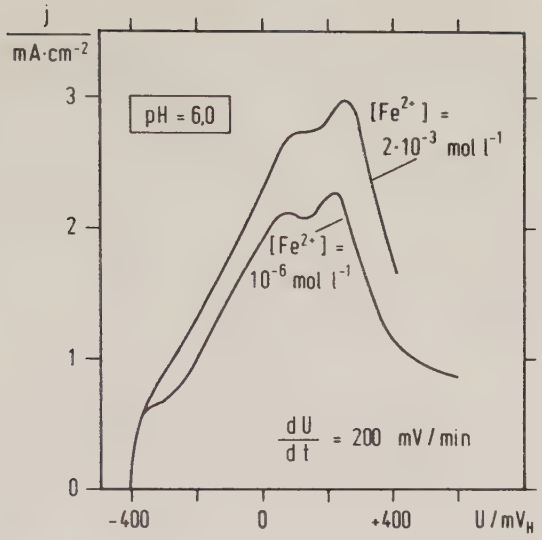


Abb. 34b: Potentiokinetische Oxidationskurven nach vollständiger Reduktion der Korrosionsschicht in 10^{-6} und $2 \cdot 10^{-3}$ molarer Fe^{2+}-Lösung

In der $2 \cdot 10^{-3}$ molaren Fe^{2+}-Lösung ist der Reoxidationsgrad wesentlich höher, er beträgt ca. 50%. Nach Abbildung 34b verschieben sich die Oxidationspeaks im Vergleich zu den in der 10^{-6} molaren Fe^{2+}-Lösung gemessenen zu noch etwas positiveren Potentialen, die Peakhöhe ist deutlich größer. Nach der Oxidation beträgt die in der Schicht analytisch nachgewiesene Menge an Fe^{2+} $(n_{Fe^{2+},\,Oxid}/n_{Fe}) = 0{,}14$, gebildet wurden während der Reduktion $(n^{I}_{Fe^{2+}}/n_{Fe}) = 0{,}172$. Zusätzlich wurden aber bei der Bildung von Fe_3O_4 Fe^{2+}-Ionen aus dem Elektrolyten in das Magnetitgitter eingebaut; diese Menge beträgt nach den Ergebnissen der chemischen Analyse ca. $(n^{II}_{Fe^{2+}}/n_{Fe}) \approx 0{,}094$, so daß auch hier während der Oxidation der Fe^{2+}-Gehalt der Schicht um ca. 50% abnimmt. Dieser Abnahme steht wiederum eine Abnahme der Magnetisierung von nur 6% entgegen. Als Anmerkung sollte gesagt werden, daß die chemischen Analysen der Proben, die in der $2 \cdot 10^{-3}$ molaren Fe^{2+}-Lösung reduziert wurden, sehr viel ungenauer sind als die nach einer Reduktion in nahezu Fe^{2+}-freier Lösung gewonnenen Daten, da bei der

höher konzentrierten Fe^{2+}-Lösung stets ein undefinierter Anteil an Fe^{2+} aus dem Elektrolyten mitgeschleppt werden kann.

4.4.3. Oxidationsverhalten nach der Fe_3O_4-Bildung

Wie schon dargestellt, sind auch nach beendeter Fe_3O_4-Bildung weitere Reduktions-Oxidations-Prozesse möglich (Stadium III in Abbildung 32a). Zur Untersuchung der dabei ablaufenden Vorgänge wurde folgende Versuchsdurchführung gewählt:

1. Die Probe wird vollständig bei U = -400 mV_H reduziert, bis die Magnetisierung ihren Endwert erreicht hat.

2. Anschließend kann die Probe bei U = +600 mV_H aufoxidiert werden. Dabei geht Fe^{2+} in die Elektrolytlösung, so daß auch eine zuvor nahezu Fe^{2+}-freie Lösung eine Fe^{2+}-Konzentration von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} aufweist.

3. Nach der Oxidation wird die Probe durch eine verschieden lange potentiostatische Polarisation von 1 min, 2 h und 24 h bei -400 mV_H erneut partiell reduziert; durch die Polarisationsdauer ist die mögliche Reduktionsstrommenge vorgegeben. Anschließend ist das Oxidationsverhalten durch eine potentiokinetische Oxidation von -400 mV_H bis +600 mV_H zu untersuchen. Ein Elektrolytwechsel findet nicht statt.

Abbildung 35a zeigt die in Abhängigkeit von der Haltezeit bei -400 mV_H umgesetzten kathodischen und die anschließend bestimmten anodischen Strommengen. Die Versuche wurden sowohl in der $5 \cdot 10^{-5}$ molaren als auch in der $2 \cdot 10^{-3}$ molaren Fe^{2+}-Lösung durchgeführt. Die nach 24stündiger Polarisation beobachteten Reduktionsstrommengen entsprechen dem maximal erreichbaren Umsatz.

Die während der potentiostatischen Reduktion bei -400 mV_H registrierten Stromdichten sind stark strömungsabhängig. Es läßt sich analytisch zeigen, daß während dieser Zeit Fe^{2+} aus dem Elektrolyten in die Schicht eingebaut wird. Beträgt die Polarisationsdauer bei -400 mV_H nur 1 min, so ist die Zeit für den Einbau von Fe^{2+} sehr kurz und die in Abbildung 35b angegebenene anschließend aufgenommene Oxidationskurve zeigt sowohl in der $5 \cdot 10^{-5}$ molaren

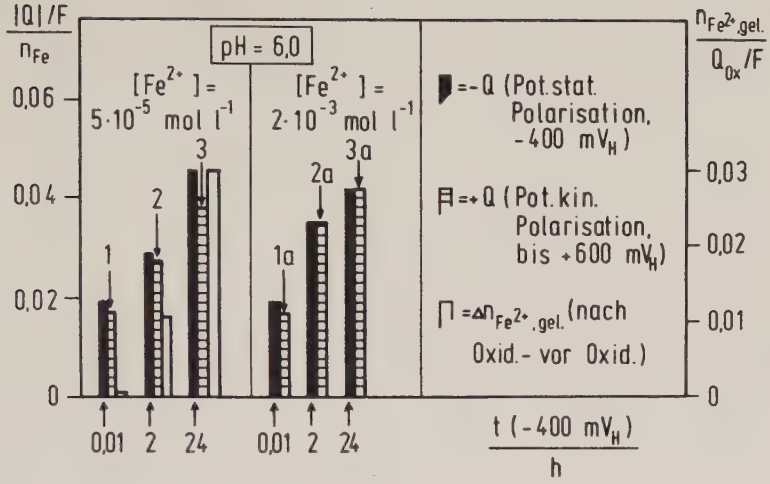


Abb. 35a: Reduktions- (▮) und Oxidationsstrommengen (▤) sowie Menge des während der Oxidation in Lösung gegangenen Fe^{2+} (□) nach vollständiger Bildung von Fe_3O_4

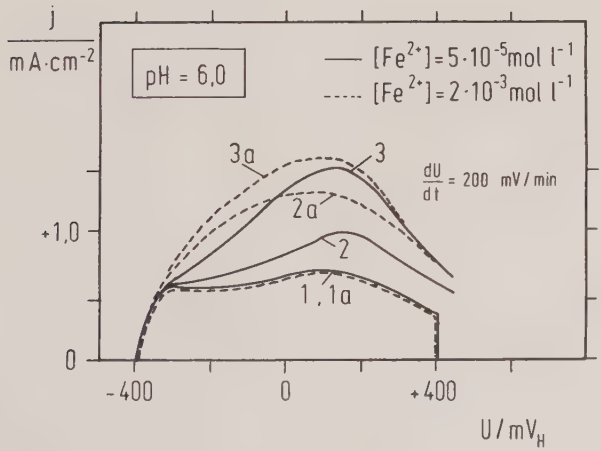


Abb. 35b: Potentiokinetische Oxidationskurven zu den in Abbildung 35a angegebenen Stellen

als auch in der $2 \cdot 10^{-3}$ molaren Fe^{2+}-Lösung ein Plateau, das der Schulter in Abbildung 32b entspricht. Das 2. Oxidationsmaximum bei 0-200 mV_H ist nur angedeutet, entsprechend ist nach der Oxidation kein Anstieg der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten zu beobachten (Abbildung 35a).

Wird die Haltezeit bei -400 mV_H auf 2 h erhöht, so kann während der Reduktion ein größerer Anteil an Fe^{2+} in die zuvor oxidierte Rostschicht eingebaut werden. In der $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Fe^{2+}-Lösung beträgt dieser Anteil $(n_{Fe^{2+}}/n_{Fe}) \approx 0{,}004$. Bei einer Erhöhung der Fe^{2+}-Konzentration ist die Menge des eingebauten Fe^{2+} größer, damit verbunden sind auch etwa um den Faktor 3 höhere kathodische Ströme während der Reduktion. Der Einbau des Fe^{2+} spiegelt sich in einer Erhöhung des 2. Oxidationspeaks in Abbildung 35b wieder, der in der $2 \cdot 10^{-3}$ molaren Fe^{2+}-Lösung wesentlich größer ist als in der $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung. Während der Oxidation ist nun wieder ein Anstieg der Konzentration an Fe^{2+} in der Lösung zu beobachten ($\Delta n_{Fe^{2+}}/n_{Fe}) \approx 0{,}003$ in der $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Fe^{2+}-Lösung).

Nach 24stündiger Haltezeit bei -400 mV_H scheint eine maximal mögliche Menge an Fe^{2+} in die Schicht eingebaut worden zu sein ($(n_{Fe^{2+}}/n_{Fe}) \approx 0{,}008$ in der $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Fe^{2+}-Lösung); die damit verbundenen Reduktionsstrommengen in der $5 \cdot 10^{-5}$ und in der $2 \cdot 10^{-3}$ molaren Fe^{2+}-Lösung erreichen nach Abbildung 35a nahezu den gleichen Wert, dieser wird aber in der $2 \cdot 10^{-3}$ molaren Fe^{2+}-Lösung schneller erreicht. Die entsprechenden Oxidationskurven zeigen ein ausgeprägtes 2. Oxidationsmaximum bei +200 mV_H, das nach Abbildung 35b mit einem deutlichen Anstieg der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten verbunden ist.

Während aller Reduktions- und Oxidationsprozesse bleibt die Magnetisierung der Probe nahezu konstant.

Die oben dargestellten Versuche zeigen, daß das Auftreten eines Oxidationspeaks bei 0-200 mV_H und die Abgabe von Fe^{2+} an den Elektrolyten an eine vorhergehende längere Polarisation bei -400 mV_H gebunden ist, bei der Fe^{2+} aus der Lösung in die Schicht eingebaut wird. Dieser Prozeß kann durch die Erhöhung der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten beschleunigt werden.

4.4.4. Oxidation zuvor reduzierter Proben durch Luftsauerstoff

Auch durch Sauerstoff ist eine Oxidation zuvor reduzierter Rostschichten möglich. Abbildung 36 zeigt den Einfluß eines kurzen Kontaktes einer Probe mit Luft während der Bildung von Fe_3O_4. Die Wirkung der Oxidation zeigt sich darin, daß bei der folgenden Reduktion bei -400 mV_H die durch den Sauerstoff oxidierte Komponente erneut reduziert werden muß. Anschließend wird Fe_3O_4 wie zuvor gebildet. Die Steigung in der $F_{magn.} = f(Q)$-Auftragung ist nach der zwischenzeitlichen Oxidation die gleiche wie zuvor.

Abbildung 36 zeigt auch, daß einmal gebildeter Magnetit durch den Luftsauerstoff nicht wieder zu γ-FeOOH oxidiert wird. Auch bei einer über einen Zeitraum von mehreren Tagen andauernden Oxidation der zuvor reduzierten Probe in einem mit reinem O_2 gespülten Sulphat-Elektrolyten tritt keine Reoxidation des gebildeten Magnetit zu γ-FeOOH auf. Da aber das Ruhepotential der Probe während der Oxidation auf Werte bis zu +400 mV_H ansteigt, (Abbildung 37), ist nach Abbildung 32b davon auszugehen, daß

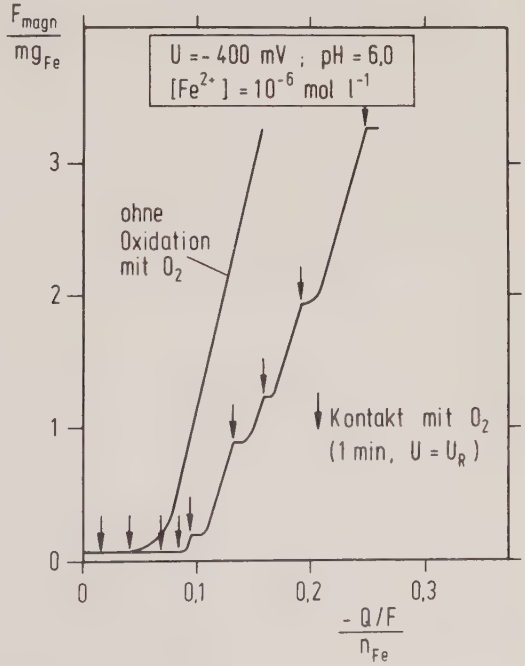


Abb. 36:
Reduktion einer Korrosionsschicht (-400 mV_H) unter zwischenzeitlicher kurzer Reoxidation durch Sauerstoff (Ruhepotential)

auch durch Sauerstoff eine Oxidation von Fe_3O_4 unter Beibehaltung der magnetischen Eigenschaften möglich ist.

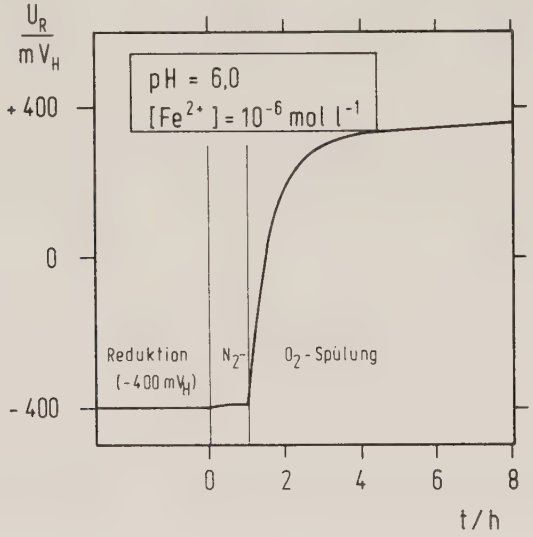


Abb. 37: Ruhepotential der Korrosionsschicht während einer Oxidation der Probe durch Sauerstoff

Auch bei sehr langer Lagerzeit einer zuvor reduzierten Probe an Luft konnte in keinem Versuch eine Reoxidation des gebildeten Fe_3O_4 zu γ-FeOOH beobachtet werden. Die häufig registrierte Braunverfärbung der zuvor schwarzen Schicht ist kein eindeutiger Hinweis auf die Bildung von γ-FeOOH, da z.B. auch γ-Fe_2O_3 eine braune Farbe besitzt.

4.5. Diskussion des Oxidationsverhaltens

Die bislang vorgestellten Ergebnisse zur Oxidation zuvor reduzierter Proben lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Wird während der Reduktion das Stadium I nicht verlassen, d.h. wird kein Fe_3O_4 gebildet, so ist eine vollständige Reoxidation der Probe möglich.

2. Nach der Bildung von Fe_3O_4 verhalten sich Reduktion und Oxidation nicht mehr reversibel: die Oxidationsstrommenge ist stets kleiner als die Reduktionsstrommenge, der Gehalt der Probe an ferromagnetischen Verbindungen nimmt während der Oxidation kaum ab und es wird Fe^{2+} im Verlauf der Oxidation an den Elektrolyten abgegeben.
   Zu diskutieren ist die Diskrepanz zwischen der Abnahme des Fe^{2+}-Gehaltes in der Korrosionsschicht während der Oxidation um 40-50% und der Abnahme der Magnetisierung um nur 5%.

3. Nach beendeter Fe_3O_4-Bildung und anschließender Oxidation der Probe sind weitere Reduktions- und Oxidationsprozesse möglich. Dabei wird während der Reduktion Fe^{2+} aus dem Elektrolyten in die Korrosionsschicht eingebaut, und während der Oxidation Fe^{2+} an den Elektrolyten abgegeben.

4. Auch durch Sauerstoff ist Fe_3O_4 nicht zu γ-FeOOH zu oxidieren.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich das Oxidationsverhalten mit der Bildung von Fe_3O_4 erheblich ändert. Deswegen sollen zunächst die Resultate vor der Magnetitbildung diskutiert werden.

4.5.1. Oxidationsverhalten vor der Bildung von Fe_3O_4

Wie in den Kapiteln 4.2. und 4.3. dargestellt, wird in dem Stadium I der Reduktion vor der Bildung von Fe_3O_4 ein immobiles, nicht ferromagnetisches Fe^{2+} in der Rostschicht gebildet. Verläuft die Reduktion über gelöste Zwischenstufen (s. Seite 57), so sollten die Fe^{2+}-Ionen als adsorbierte Spezies bzw. als $Fe(OH)_2$ ausgefällt vorliegen. Unter der Annahme, daß die Reduktion innerhalb der bestehenden Kristallstrukturen abläuft

(s. Seite 59), ist die Ausbildung einer reduzierten, d.h. Fe^{2+}-reichen Randschicht auf γ-FeOOH und eventuell auch auf α-FeOOH anzunehmen. Da sich nach Abbildung 30a das Reduktions-Oxidations-Geschehen auch bei einer großen Zahl von Redox-Zyklen nicht ändert, sollte von einer reversiblen Oxidation zum Ausgangsprodukt zurück ausgegangen werden:

$$\gamma\text{-FeOOH} + 3\ H^+ + e^- \underset{\text{Ox.}}{\overset{\text{Red.}}{\rightleftharpoons}} Fe^{2+}_{ad} + 2\ H_2O \qquad (20a)$$

$$Fe^{2+}_{ad} \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2\ H^+$$

bzw.

$$\left.\begin{matrix}\gamma\text{-FeOOH}\\ \alpha\text{-FeOOH}\end{matrix}\right\} + x\ H^+ + x\ e^- \underset{\text{Ox.}}{\overset{\text{Red.}}{\rightleftharpoons}} \text{reduzierte } Fe^{2+}\text{-haltige Randschicht} \qquad (20b)$$

Da wahrscheinlich alle in Gleichung (20) skizzierten Reaktionen ablaufen, ist der sehr breite Oxidationspeak (s. Abb. 30b) verständlich. Wegen der großen Stabilität des α-FeOOH wird eine hier vorhandene Reduktionsschicht bei sehr negativen Potentialen aufoxidiert, es folgt die Bildung des γ-FeOOH zunächst aus den reduzierten Randschichten, dann auch durch eine Oxidation des zuvor in Lösung gegangenen Fe^{2+}. Mit den Oxidationsreaktionen ist eine Acidisierung des zuvor alkalisierten Porenelektrolyten verbunden, die ebenfalls zur Ausbildung sehr breiter Oxidationsmaxima führt.

Schwer zu verstehen ist allerdings der röntgenographische Befund, daß nach 80 Reduktions- und Oxidationszyklen γ-FeOOH nur noch mit sehr schwachen und diffusen Linien nachzuweisen ist. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß bei der röntgenographischen Analyse nur der relativ grobkristalline Phasenbestandteil erfaßt wird. Wie schon in Abschnitt 4.1. erwähnt, muß davon ausgegangen werden, daß überwiegende Teile der Kristalle in röntgenamorpher Form vorliegen. Die große Oberfläche der röntgenographisch nicht nachweisbaren Kristalle könnte das elektrochemische Redox-Geschehen weitgehend beeinflussen, während der ge-

ringe Anteil an grobkristallinen Kristallen zwar die Beugungsaufnahmen bestimmt, auf die elektrochemischen Reaktionen aber nur einen untergeordneten Einfluß ausübt. Werden während der 80 Reduktions- und Oxidationszyklen die für die Röntgenbeugung wichtigen homogenen Bereiche weiter verkleinert, so wird das die Intensität der gebeugten Linien erniedrigen, während - wie die in Kapitel 4.4.1. diskutierten Experimente zeigen - sich die elektrochemischen Eigenschaften der Rostschicht kaum ändern. Eine Verkleinerung der homogenen Bereiche ist im Falle des γ-FeOOH möglich, da hier - wie in Gleichung 20a angegeben - Auflösungs- und Abscheidungsreaktionen auftreten können. Bei α-FeOOH ist nur eine kleine Umladung einer Randschicht zu erwarten, d.h. hier bleiben die Kristalle in ihrer Struktur erhalten.

4.5.2. Oxidationsverhalten während und nach der Bildung von Fe_3O_4

Um das Oxidationsverhalten einer Korrosionsschicht nach der Bildung von Fe_3O_4 deuten zu können, muß nach den Abbildungen 23 und 24 beachtet werden, daß zu jedem Zeitpunkt der Reduktion Fe_3O_4 und die als Zwischenprodukt bezeichneten Fe^{2+}-Ionen nebeneinander vorkommen. Gegen Ende der Reduktion liegt der überwiegende Anteil der zweiwertigen Eisenionen in Form des Fe_3O_4 vor. Zwar konnte in Kapitel 4.4.2. gezeigt werden, daß Fe_3O_4 nicht zu γ-FeOOH zu oxidieren ist, die Abnahme des Fe^{2+}-Gehaltes in der Oxidschicht während der Oxidation um 40-50% deutet allerdings auf eine Oxidation des Fe_3O_4 hin, die - wegen der Abnahme der Magnetisierung um nur 5% - unter Beibehaltung der magnetischen Eigenschaften ablaufen sollte.

Es liegt nahe, hierfür eine Oxidation von Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3 anzunehmen. Die Strukturen beider Verbindungen sind eng verwandt, so daß eine topotaktische Umwandlung der Gitter möglich ist [32]. γ-Fe_2O_3 besitzt analog zu Fe_3O_4 eine kubisch dichteste Kugelpackung an O^{2-}-Ionen, die Fe^{3+}-Ionen sind über die Tetraeder- und Okteaderplätze statistisch verteilt. Röntgenographisch sind Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3, wie schon im Kapitel 2.1. angesprochen, nicht zu unterscheiden.

Bei der Oxidation Fe_3O_4-haltiger Proben wurde beobachtet (Kapi-

tel 4.4.2.), daß Fe^{2+}-Ionen an den Elektrolyten abgegeben werden. Das ist verständlich, wenn bei der Oxidation des Magnetits das Sauerstoffteilgitter erhalten bleibt, da dann 2/3 der im Fe_3O_4 enthaltenen Fe^{2+}-Ionen aufoxidiert werden, während 1/3 aus Gründen der Elektroneutralität an den Elektrolyten abgegeben werden müssen:

$$3\ Fe_3O_4 \longrightarrow 4\ \gamma\text{-}Fe_2O_3 + 2\ e^- + Fe^{2+} \qquad (21)$$

Für die spezifischen Sättigungsmagnetisierungen werden in der Literatur folgende Werte angegeben [66]:

Fe_3O_4 : 95 G cm^3 g^{-1}
$\gamma\text{-}Fe_2O_3$: ca. 80 G cm^3 g^{-1} (sehr ungenau)

Nach Gleichung (21) werden bei der Reduktion aus 1 g Fe_3O_4 0,920 g $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ gebildet. Die absolute Magnetisierung ändert sich damit von 95 G cm^3 auf 73 G cm^3, d.h. sie nimmt um 23% ab. Bei der Oxidation Fe_3O_4-haltiger Proben kann aber nur eine Abnahme der Magnetisierung von ca. 5-8% beobachtet werden. Nach diesen Ergebnissen ist die Reaktion, bei der sich ein mittlerer Wert für die Nichtstöchiometrie δ im System $Fe_3O_4/\gamma\text{-}Fe_2O_3$ einstellt, wahrscheinlicher als die vollständige Bildung von reinem $\gamma\text{-}Fe_2O_3$:

$$Fe_3O_4 \longrightarrow Fe_{3-\delta}O_4 + \delta\ Fe^{2+} + 2\delta\ e^- \qquad (22)$$
mit $\delta \leq 1/3$

Die Größe des Wertes von δ kann eine Funktion des Oxidationspotentials (Wagner[67]) und der Teilchengröße sein, da Diffusionsprozesse von Fe^{2+} eine Rolle spielen. Es resultiert somit folgendes Modell für die Oxidation zuvor reduzierter Korrosionsschichten, die Fe_3O_4 enthalten:

1. Das nach Abbildung 24 in der Schicht enthaltene Fe^{2+},Z.P. liegt in Form einer reduzierten Randschicht des γ-FeOOH bzw. auch des α-FeOOH vor und wird bei sehr negativen Potentialen in Form des 1. Oxidationspeaks gemäß Abschnitt 4.5.1. reoxidiert. Mit zunehmender Bildung von Fe_3O_4 nimmt die Menge des nicht in Form des Fe_3O_4 gebundenen Fe^{2+} ab, letztlich liegt wahrscheinlich nur noch eine dünne reduzierte Schicht auf dem α-FeOOH vor.

2. Das nach Abbildung 24 in der Schicht enthaltene Fe_3O_4 wird nach Gleichung (22) partiell oxidiert (2. Oxidationspeak), dabei geht nach Gleichung (22) Fe^{2+} in die Elektrolytlösung. Es bleibt die Frage, warum das bei dieser Reaktion freiwerdende Fe^{2+} nicht auch oxidiert wird wie die als Fe^{2+},Z.P. vorliegenden Fe^{2+}-Ionen. Dies kann zwei Ursachen haben:

   a) Fe^{2+} ist bereits ab -300 mV_H bei pH-Werten von 7 - 9 im Kontakt mit γ-FeOOH instabil und wird aufoxidiert. Gegenüber Fe_3O_4 beginnt der Stabilitätsbereich des γ-FeOOH aber erst bei ca. +400 mV_H, während die nach Gleichung (22) gebildeten Fe^{2+}-Ionen schon bei (0 - 200) mV_H an den Elektrolyten abgegeben werden (Abbildung 32b).

   b) Mit der Oxidation von Fe^{2+},Z.P. ist eine Acidisierung des Porenelektrolyten verbunden, die die Stabilitätsgrenze von γ-FeOOH zu noch höheren Potentialen verschiebt.

Quantitativ läßt sich das Oxidationsverhalten wie folgt beschreiben:

Die Reduktionsstrommenge ist gegeben als:

$$-\frac{Q_{red}/F}{n_{Fe}} = \frac{n_{Fe^{2+},Z.P.}}{n_{Fe}} + \frac{n_{Fe_3O_4}}{n_{Fe}} \qquad (23)$$

Für die Oxidationsstrommenge folgt nach den Gleichungen (20) und (22):

$$\frac{Q_{ox}/F}{n_{Fe}} = \frac{n_{Fe^{2+},Z.P.}}{n_{Fe}} + 2\delta\,\frac{n_{Fe_3O_4}}{n_{Fe}} \qquad (24)$$

Damit folgt:

$$-\frac{(Q_{red}+Q_{ox})/F}{n_{Fe}} = (1 - 2\delta)\,\frac{n_{Fe_3O_4}}{n_{Fe}} \qquad (25)$$

In Gleichung (25) ist die Differenz $-(Q_{red}+Q_{ox})$ eine experimentell gut zugängliche Größe, der Wert von $n_{Fe_3O_4}$ ist - wie Kapitel

4.3.1. zeigt - aus den magnetischen Daten über Eichmessungen (Abbildung 21 und 22) ebenfalls bestimmbar.

Nach Gleichung (25) sollte also eine Auftragung von $(\Delta Q/F)/n_{Fe} = f(n_{Fe_3O_4}/n_{Fe})$ eine Ursprungsgerade mit der Steigung $(1-2\delta)$ ergeben. Abbildung 38 zeigt die Ergebnisse einer solchen Auswertung für die nahezu Fe^{2+}-freie Elektrolytlösung. Die erwartete Ursprungsgerade wird recht gut wiedergegeben. Aus der Steigung läßt sich ein Wert von $\delta = 0,12 \pm 0,03$ berechnen.

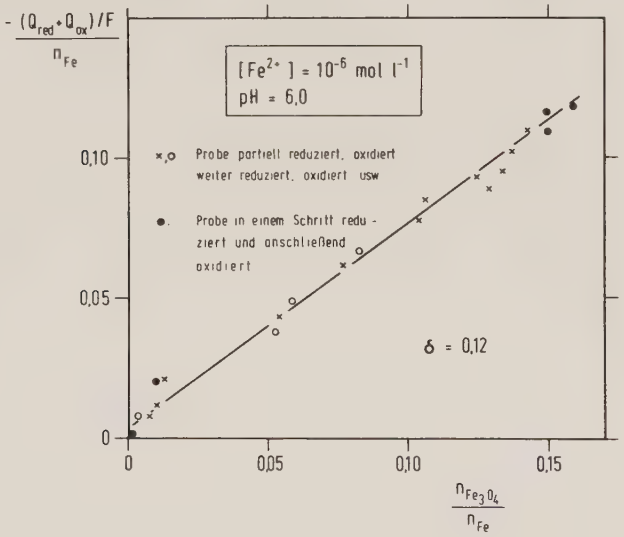


Abb. 38: Auswertung der Reduktions- und Oxidationsdaten zur Bestimmung des Nichtstöchiometriekoeffizienten δ

Die in Abbildung 39 enthaltenen Daten wurden folgenden Versuchen entnommen:

1) Symbol ● : Die Probe wurde analog Abbildung 34a zunächst in einem Schritt reduziert und anschließend oxidiert. Q_{red} und Q_{ox} ergeben sich somit direkt, ebenso $n_{Fe_3O_4}$, da die Proben nach der Oxidation bei H = 8000 Oe untersucht wurden.

2) Symbol $O_{,}x$: Hier wurden die Proben analog Abbildung 31 und 32a partiell reduziert, anschließend oxidiert, weiter partiell reduziert, oxidiert, usw. Die Differenz zwischen Reduktions- und Oxidationsstrommenge läßt sich nach Gleichung (26) berechnen:

$$-(Q_{red} + Q_{ox})_n = \sum_{i=1}^{n} -(Q_{red,i} + Q_{ox,i}) \quad (26)$$

wobei n gleich der Zahl der Redox-Zyklen ist, bis zu der die Differenzen aufsummiert werden sollen. Aus der nach dem n-ten Zyklus gemessenen Magnetisierung bei H = 200 Oe läßt sich über die Abbildungen 21 und 22 die Menge an Fe_3O_4 in der Probe berechnen.

Nach den in Abbildung 38 wiedergegebenen Ergebnissen läßt sich das Oxidationsverhalten von Fe_3O_4 über den gesamten Bereich der Fe_3O_4-Bildung mit einem konstanten Wert von δ beschreiben. Das könnte eine Folge davon sein, daß bei dem i.a. vorgegebenen Oxidationspotential von +600 mV_H nur ein bestimmter Wert der Nichtstöchiometrie δ im System $Fe_3O_4/\gamma\text{-}Fe_2O_3$ möglich ist [67]. Größere Oxidationspotentiale sollten dann höhere Oxidationsgrade ermöglichen, was auch experimentell zu beobachten ist. Auf der anderen Seite ist es wahrscheinlicher, daß in Folge der langsamen Fe^{2+}-Diffusion im Fe_3O_4-Kristall nur die äußeren Fe^{2+}-Atome in dem Potentialgefälle des Oxidationspotentials abdiffundieren können. Der gefundene konstante Oxidationsgrad bedingt dann allerdings Teilchen, die im Mittel alle gleich groß sind. Einen Hinweis darauf, daß die Diffusion der Fe^{2+}-Ionen bei der Oxidation von Fe_3O_4 zu $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ von großer Bedeutung ist, gibt ein Versuch der Oxidation von kompaktem Fe_3O_4 (Dimensionen: 10 mm x 5 mm x 2 mm). Hier kann kein nennenswerter Oxidationsstrom und entsprechend kein Anstieg der Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten beobachtet werden (siehe auch Abschnitt 4.5.3.).

Überschaubare Verhältnisse, die eine weitere Überprüfung der oben diskutierten Vorstellung ermöglichen, liegen bei einer Probe vor, die zunächst vollständig reduziert und anschließend oxidiert wird. Nach Abbildung 32a wird eine Reduktionsstrommenge von $-(Q_{red}/F)/n_{Fe}$ = 0,178 gemessen. Diese läßt sich nach Abbildung 23 aufteilen in

die Bildung von Fe^{2+},Z.P. mit $n_{Fe^{2+},Z.P.}/n_{Fe} = 0,019$ und in die Bildung von Fe_3O_4 mit $n_{Fe_3O_4}/n_{Fe} = 0,159$. Mit Hilfe dieser Daten läßt sich nach Gleichung (24) die zu erwartende Oxidationsstrommenge und nach Reaktion (22) die in Lösung gehende und die in der Schicht verbleibende Menge an Fe^{2+} berechnen. In Tabelle 2 sind entsprechend berechnete und experimentell ermittelte Daten gegenüber gestellt. Es wird dabei vorausgesetzt, daß die in Abbildung 23 angegebene Aufteilung richtig ist, d.h. bei der Reduktion wird stöchiometrisches Fe_3O_4 gebildet, und daß Gleichung (24) mit $\delta = 0,12$ gilt. Die Tabelle zeigt, daß die experimentellen Daten in keinem Widerspruch zu den erwarteten Werten stehen.

Tabelle 2:

	Erwarteter Wert	Experimentel. Wert
1. Oxidationsstrommenge / $(F \cdot n_{Fe})$		
a) Summe	= 0,057	= 0,054
b) für Z.P.	= 0,019	≈ 0,018 (*)
c) für Fe_3O_4	= 0,038	≈ 0,036 (*)
2. In Lösung gehendes Fe^{2+} / n_{Fe}	= 0,019	= 0,015
3. In der Schicht verbleibendes Fe^{2+} / n_{Fe}	= 0,102	= 0,105

(*) Die Aufteilung der Oxidationskurve von Abbildung 34b erfolgt in der Weise, daß für die Oxidation des Zwischenproduktes ein Plateau nach Abbildung 35b angenommen wird, der Rest dient zur Oxidation von Fe_3O_4.

Die bislang durchgeführten Berechnungen gelten für die Reduktion bzw. Oxidation in nahezu Fe^{2+}-freier Lösung. Bei der Auswertung der in der $2 \cdot 10^{-3}$ molaren Fe^{2+}-Lösung gewonnenen Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß hier während der Reduktion Fe^{2+} aus

dem Elektrolyten in das Fe_3O_4-Gitter eingebaut wird.

Es gilt also:

$$n_{Fe_3O_4} = n^E_{Fe_3O_4} + n^D_{Fe_3O_4} \tag{27}$$

wobei $n^E_{Fe_3O_4}$ der elektrochemisch erzeugte und $n^D_{Fe_3O_4}$ der durch Diffusion und Einbau von Fe^{2+} aus dem Elektrolyten erzeugte Anteil an Fe_3O_4 ist.

Es sei:

$$\alpha = \frac{n^D_{Fe_3O_4}}{n^E_{Fe_3O_4}} \tag{28}$$

Dann folgt:

$$n_{Fe_3O_4} = (1 + \alpha)\, n^E_{Fe_3O_4} \tag{29}$$

Für die Reduktionsstrommenge gilt nun:

$$-\frac{Q_{red}/F}{n_{Fe}} = \frac{n_{Fe^{2+},Z.P.}}{n_{Fe}} + \frac{n^E_{Fe_3O_4}}{n_{Fe}} \tag{30}$$

$$= \frac{n_{Fe^{2+},Z.P.}}{n_{Fe}} + \frac{1}{1+\alpha} \cdot \frac{n_{Fe_3O_4}}{n_{Fe}} \tag{30a}$$

Bei der Oxidation wird hingegen das gesamte Fe_3O_4 oxidiert:

$$\frac{Q_{ox}/F}{n_{Fe}} = \frac{n_{Fe^{2+},Z.P.}}{n_{Fe}} + 2\delta\, \frac{n_{Fe_3O_4}}{n_{Fe}} \tag{31}$$

Aus (30a) und (31) folgt:

$$\frac{-(Q_{ox}+Q_{red})/F}{n_{Fe}} = \left[\frac{1}{1+\alpha} - 2\delta\right] \frac{n_{Fe_3O_4}}{n_{Fe}} \tag{32}$$

Nach Gleichung (32) ist so erneut eine Auftragung von $(\Delta Q/F)/n_{Fe} = f(n_{Fe_3O_4}/n_{Fe})$ möglich. Bei konstanten Werten von

α und δ wäre eine Ursprungsgerade mit der Steigung $((1/1+\alpha) - 2\delta)$ zu erwarten.

Abbildung 39 zeigt eine entsprechende Auftragung mit analog zu Abbildung 38 gewonnenen Daten. Die Meßergebnisse lassen sich einigermaßen gut mit einer linearen Funktion beschreiben. Unter der Annahme, daß sich auch hier bei der Oxidation ein Wert für die Nichtstöchiometrie von $\delta = 0{,}12$ einstellt, läßt sich aus der Steigung der Geraden nach Gleichung (32) ein Wert von $\alpha = (0{,}63 \pm 0{,}20)$ errechnen. Das bedeutet, daß im Mittel bei langen Reduktionszeiten ca. 40% des im Fe_3O_4 enthaltenen Fe^{2+} dem Elektrolyten entstammt. Es sei allerdings darauf hingewiesen, daß nach Abbildung 39 die Meßpunkte bei kleinen Werten von $n_{Fe_3O_4}$ stets unterhalb der Ausgleichsgerade liegen, bei großen Werten von $n_{Fe_3O_4}$ liegen sie stets über der Gerade, so daß nicht mit einem konstanten Wert von α über die gesamte Versuchsdauer zu rechnen ist. Zu Beginn der Reduktion sind die Werte von α größer, d.h. es wird mehr Fe^{2+} aus dem Elektrolyten in das Fe_3O_4 einge-

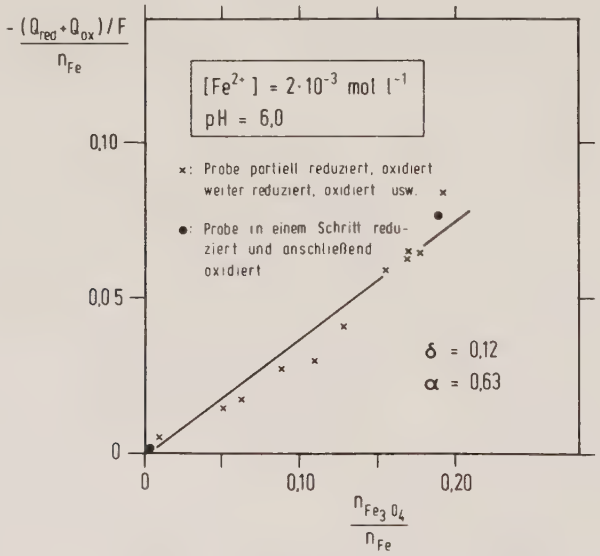


Abb. 39: Auswertung der in der $2 \cdot 10^{-3}$ molaren Fe^{2+}-Lösung gewonnenen Daten zur Bestimmung der Faktoren α und δ

baut. Da die Probe vor Beginn der Reduktion für ca. 18 h in die $2 \cdot 10^{-3}$ molare Fe^{2+}-Lösung gebracht wird, kann genügend Fe^{2+} aus dem Elektrolyten in die Poren dringen, um bei Beginn der Reduktion unter Bildung von Fe_3O_4 zu reagieren.

Eine Überprüfung des nach langen Reduktionszeiten aufgefundenen Wertes von $\alpha = 0{,}63$ ist über eine chemische Analyse des Fe^{2+}-Gehaltes der Korrosionsschicht möglich. Nach der magnetischen Untersuchung enthält die Probe 31 mg Fe_3O_4, laut chemischer Analyse wurden ca. 3 mg Fe^{2+} aus dem Elektrolyten in die Korrosionsschicht eingebaut. Unter der Annahme, daß diese 3 mg vollständig in Form von Fe_3O_4 vorliegen, resultiert ein experimenteller Wert von $\alpha = 0{,}66$.

Das Reduktions-Oxidations-Verhalten nach vollständiger Fe_3O_4-Bildung (Kapitel 4.4.3.) ist mit dem gleichen Modell erklärbar wie das Verhalten während der Fe_3O_4-Bildung.

Nach vollständiger Reduktion und Oxidation sollte die Probe aus oxidiertem Zwischenprodukt und Fe_3O_4 mit einer Randschicht von γ-Fe_2O_3 bestehen. Bei der anschließenden Reduktion kann erneut eine Randschicht des α-FeOOH sehr schnell reduziert, d.h. Fe^{3+}- in Fe^{2+}- und O^{2-}- in OH^--Ionen umgewandelt werden, der Einbau von Fe^{2+}-Ionen in das γ-Fe_2O_3-Gitter benötigt eine längere Zeit, da die Fe^{2+}-Ionen aus dem Elektrolyten in die Schicht transportiert werden müssen, die gemessenen Reduktionsströme sind dementsprechend strömungsabhängig. So wird nach kurzer Reduktionszeit (1 min.) bei der anschließenden Oxidation (Abbildung 35b) nur die reduzierte Randschicht zurück zu α-FeOOH oxidiert. Bei längeren Reduktionszeiten und besonders bei erhöhter Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten kann auch Fe_3O_4 aus γ-Fe_2O_3 zurückgewonnen werden. Bei der anschließenden Oxidation wird die Randschicht von γ-Fe_2O_3 erneut gebildet, die entsprechenden Oxidationspeaks erscheinen und Fe^{2+} geht in den freien Zellelektrolyten über.

Es laufen also zwei reversible Reaktionen parallel ab:

$$\text{a)} \quad \alpha\text{-FeOOH} + x\,H^+ + x\,e^- \rightleftharpoons \text{reduzierte Randschicht} \qquad (32)$$

$$\text{b)} \quad Fe_{3-\delta}O_4 + 2\delta\,e^- + \delta\,Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe_3O_4 \quad ; \quad \delta \approx 0{,}12$$

Die elektrochemische Oxidation einer zuvor reduzierten Rostschicht läßt sich somit beschreiben durch eine vollständige Oxidation der reduzierten, d.h. Fe^{2+}-reichen Randschichten auf γ-FeOOH und α-FeOOH zu den Ausgangsstoffen und eine partielle Oxidation des Fe_3O_4 unter Ausbildung einer γ-Fe_2O_3-Randschicht bei höheren Potentialen.

4.5.3. Diskussion des Oxidationsverhaltens im Hinblick auf Modelle der Passivierung des Eisens

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die aufgefundene Oxidation des Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3 bei Modellen über Struktur und Eigenschaften des Passivfilmes auf Eisen eine große Rolle spielt.

So geht Vetter[68] davon aus, daß der Passivfilm auf Eisen im Sinne einer Sandwich-Struktur aufgebaut ist, mit einer Fe_3O_4-Schicht auf der Metallseite und einer γ-Fe_2O_3-Schicht auf der Elektrolytseite. Nach Vetter setzt die Passivität erst mit Bildung des γ-Fe_2O_3-Filmes ein, das Fladepotential des Eisens entspräche so dem Gleichgewichtspotential einer Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3-Elektrode.

Da nach Hägg[69] Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3 nur zwei Grenzfälle im System $Fe_{3-\delta}O_4$ darstellen und somit δ jeden Wert zwischen 0 und 1/3 annehmen kann, diskutiert Wagner[67] in Erweiterung des Vetter'schen Modells eine Struktur der Passivschicht, bei der der Parameter δ stetig zwischen 0 (Metallseite) und 1/3 (Elektrolytseite) variiert. Auch nach Wagner setzt die Passivität dann ein, wenn auf der Elektrolytseite ein Wert von $\delta \approx 1/3$ erreicht ist.

Nach dem zuvor Gesagten sollte das in dieser Arbeit aufgefundene Maximum des Oxidationsstromes während der Umwandlung von Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3 in etwa mit dem Flade-Potential bei pH = 6,0 zusammenfallen. Das beobachtete Maximum lag in einem Potentialbereich zwischen 0 und +200 mV_H (Abbildung 34b) und stimmt somit recht gut mit dem bei der Passivierung des Eisens registrierten Flade-Potentials bei pH = 6 überein[70]. Die während der Oxidation des Fe_3O_4 beobachtete Abgabe der Fe^{2+}-Ionen entspricht den experimentellen Ergebnissen von Engell[71] und Heusler[72], die zeigten, daß der Passivstrom nahe dem Flade-Potential im wesent-

lichen durch Fe^{2+}-Ionen getragen wird. Da aber die Verhältnisse nahe dem Flade-Potential unübersichtlich sind und sich eventuell noch metallisches Eisen durch die nicht ganz geschlossene Passivschicht auflösen kann, erscheinen elektrochemische Untersuchungen an definierten Magnetitkristallen sinnvoll, um detailliertere Aussagen über die Umwandlung von Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3 zu ermöglichen. Die Untersuchungen sollten klären, wie tief eine γ-Fe_2O_3-Schicht in den Magnetitkristall eindringen kann und wie die Teilströme für Fe^{2+}-Auflösung, Fe^{3+}-Auflösung und O^{2-}-Anbau bei der Umwandlung vom äußeren Potential und pH-Wert abhängen. Interessant wäre weiter die elektrochemische Untersuchung von Derivaten des Fe_3O_4, die durch partielle Substitution der Fe^{3+}-Ionen durch Cr^{3+} und der Fe^{2+}-Ionen durch Ni^{2+} gebildet werden und eventuell der Passivschicht auf Chrom-Nickel-Stählen entsprechen.

Legt man bei den hier untersuchten Korrosionsschichten eine mittlere Teilchengröße für die Fe_3O_4-Kristalle von $(500\ \text{Å})^3$ zu Grunde, wie sie nach den magnetischen Messungen und der beobachteten Linienverbreiterung bei der röntgenographischen Analyse sinnvoll erscheint, so lassen sich die beobachteten Oxidationseffekte mit der Ausbildung einer etwa 30 Å tiefen γ-Fe_2O_3-Schicht erklären (s. Seite 85). Die Dicke der Oxidationsschicht entspricht so der Dicke des Passivfilmes auf Eisen. Das legt nahe, die von Schultze und Mitarbeitern [73-75] für das passive Eisen entwickelten Vorstellungen über Ionentransferreaktionen und Raumladungsrandschichten auf die hier diskutierte Umwandlung von Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3 anzuwenden. Dies kann nur in einer qualitativen Weise geschehen, da z.B. die Diffusion der Eisenionen aus der Oxidschicht in den Elektrolyten zu einer orts- und zeitabhängigen Donatorenkonzentration im Halbleiter γ-Fe_2O_3 führt (Donator = Fe^{2+}-Ion), die ihrerseits orts- und zeitabhängige Feldgradienten zur Folge hat und damit wieder die Diffusion der Eisenionen beeinflußt.

Der als Ausgangsmaterial vorliegende Magnetit besitzt wegen der sehr hohen Donatorenkonzentration eher Metall- als Halbleitereigenschaften. Mit beginnender Oxidation werden nun Elektronen aus dem Leitungsband des Fe_3O_4 abgezogen. Das führt zu einem

scharfen Potentialabfall in der Randschicht des Fe_3O_4. Die entsprechend hohen Feldgradienten führen zu einer beschleunigten Fe^{2+}-Diffusion hin zur Phasengrenze Kristall/Elektrolyt und zu einer anschließenden Durchtrittsreaktion durch die Helmholtz-Schicht in den Elektrolyten. Die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktionen ist gegeben durch [73]:

$$i_{Fe^{2+}} = k_+ \cdot 2F \cdot c_{Fe^{2+},Oxid} \exp\left[\frac{2\alpha F \Delta\Phi_H}{RT}\right] \qquad (33)$$

wobei $c_{Fe^{2+},Oxid}$ die Konzentration der Fe^{2+}-Ionen im Oxid an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt und $\Delta\Phi_H$ den Potentialabfall in der Helmholtz-Schicht darstellt.

Mit dem Durchtritt der Fe^{2+}-Ionen ist eine Abnahme der Donatoren-Konzentration im $Fe_{3-\delta}O_4$ verbunden, das nun zunehmend in der Grenzschicht Halbleitereigenschaften zeigt. Das bedeutet in erster Linie, daß es zur Ausbildung einer Raumladungsrandschicht kommt, die erheblich ausgedehnter ist als bei reinem Fe_3O_4, die aber nicht die Dimensionen der gesamten oxidierten Zone erreicht, was zur Ausbildung einer isolierenden Randschicht führen würde. Die Raumladungsrandschicht hat zur Folge, daß das Potentialgefälle im Kristall wesentlich flacher verläuft als zu Beginn der Oxidation. Die dadurch bedingte langsamere Fe^{2+}-Diffusion führt zu kleineren Werten von $c_{Fe^{2+},Oxid}$ und damit auch zu einem erheblichen Abfall des Oxidationsstromes i_{ox}. Das Hereinwachsen der oxidierten Zone in den Fe_3O_4-Kristall wird so verlangsamt, der Oxidationsprozeß kommt praktisch zum Erliegen.

Eine Erhöhung des Potentials hat bei einem derartigen System zur Folge, daß $\Delta\Phi_H$ nahezu konstant bleibt und der erhöhte Potentialabfall fast gänzlich in der oxidierten Zone erfolgt. Da der Potentialverlauf über die oxidierte Zone nicht linear ist (dies wäre bei einem Isolator zu erwarten), könnte die Änderung des Potentialgradienten an der Stelle Fe_3O_4/oxidierte Zone bei einer Erhöhung des Potentials relativ klein sein, entsprechend klein wäre der Einfluß auf die Diffusion der Fe^{2+}-Ionen und damit auf eine Ausdehnung der oxidierten Zone.

5. Bedeutung der Ergebnisse für die Interpretation des Ablaufes der atmosphärischen Korrosion

Um das von Evans[3-5] vorgeschlagene und in Kapitel 1 diskutierte Modell zu erfüllen, muß eine Korrosionsschicht reversibel zu reduzieren und zu oxidieren sein, die Reduktion sollte bei einem Potential ablaufen können, das dem Ruhepotential atmosphärisch korrodierender Proben entspricht und die mit der Reaktion verbundenen Ströme und Strommengen müssen groß genug sein, um dem Prozeß Bedeutung zu verschaffen.

Es ist offensichtlich, daß die von Evans postulierte Bildung und Oxidation von Fe_3O_4 diesen Forderungen nicht genügt. Die zur Bildung von Fe_3O_4 erforderlichen Reduktionspotentiale (-300 mV_H bis -400 mV_H) sind für atmosphärisch korrodierende Proben sehr negativ [76], die Reoxidation führt nicht reversibel zu γ-FeOOH, sondern zu γ-Fe_2O_3, und die zur Bildung von γ-Fe_2O_3 benötigten Oxidationspotentiale sind recht positiv.

Auf der anderen Seite konnte gezeigt werden, daß die in der Korrosionsschicht enthaltenen Eisen(III)-Oxidhydrate unter Ausbildung einer dünnen, wenige Monolagen umfassenden, reduzierten Randschicht bei Potentialen $\leq$ 0 mV_H zu reduzieren sind, d.h. bei Potentialen, die auch bei atmosphärisch korrodierenden Proben gemessen werden [76]. Im Fall der atmosphärischen Korrosion ist mit der Reduktion des Oxids eine anodische Auflösung des metallischen Eisens verbunden. Die Kapazität der Rostschicht liegt - legt man die hier bestimmten Daten für die Bildung von Fe^{2+}, Z.P. zugrunde - bei etwa 50 As pro g Rost. Das bedeutet, daß eine Schicht von nur 20 µm Dicke, die den hier untersuchten Rostschichten entspricht, für 2 h einen Reduktionsstrom von -50 $\mu A/cm^2$ ermöglicht, der mit einer entsprechenden Eisenauflösung verbunden ist. Diese Stromdichte ist groß im Vergleich zu der Auflösung des metallischen Eisens bei der atmosphärischen Korrosion [76]. Zudem konnte gezeigt werden, daß der Prozeß reversibel ist und die gebildete reduzierte Randschicht sehr leicht zum Ausgangsprodukt zu reoxidieren ist.

So erfüllen Ausbildung und Oxidation der reduzierten Randschicht

alle Bedingungen, die nach Evans gestellt werden müssen. Es ist davon auszugehen, daß in Zeiten hoher Befeuchtung die partielle Reduktion der Eisen-Oxidhydrate einen wesentlichen Beitrag zur Auflösung des metallischen Eisens während der atmosphärischen Korrosion liefert, in der folgenden Zeit der Austrocknung der Poren kann der Sauerstoff die gebildeten Fe^{2+}-Ionen leicht reoxidieren.

Weiter ist mit Hilfe der durchgeführten Experimente der unterschiedliche Spinell-Gehalt der Korrosionsschichten gut verständlich. Bei länger anhaltendem Sauerstoffmangel wird das Korrosionspotential der korrodierenden Probe abfallen, bis schließlich die Fe_3O_4-Bildung aus zuvor gebildetem Fe^{2+} und noch vorhandenem γ-FeOOH einsetzt. Diese Fe_3O_4-Schichten besitzen entgegen verbreiterer Meinung keine schützenden Eigenschaften, da sie zu keiner Abdeckung der Eisenoberfläche führen. Sie ermöglichen vielmehr unter Bildung von γ-Fe_2O_3 einen weiteren "Evans-Zyklus". Eine röntgenographische Untersuchung der Probe wird stets die Anwesenheit eines Spinells zeigen, da γ-Fe_2O_3 und Fe_3O_4 mit Hilfe der Röntgenbeugung kaum zu unterscheiden sind. So ist - wie in der Korrosionsliteratur auch bekannt - ein erhöhter Spinellgehalt ein deutlicher Hinweis für ein zeitweise sehr sauerstoffarmes Korrosionsmedium.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung von Phasenumwandlungen in Rostschichten. Es wurden elektrochemische Messungen an isolierten Korrosionsschichten durchgeführt, die kein metallisches Eisen enthalten. Die mit der elektrochemischen Reduktion bzw. Oxidation verbundenen Phasenumwandlungen führen zur Bildung von ferromagnetischen Eisenoxiden, deren Konzentration in situ über eine magnetische Messung ermittelt werden konnte. Zur weiteren Charakterisierung der Korrosionsschicht wurden röntgenographische und chemische Untersuchungsmethoden hinzugezogen.

Die in der Arbeit untersuchten Reaktionen sind in Abbildung 40 zusammengefaßt:
In einer ersten Reduktionsstufe lassen sich die in der Korrosionsschicht enthaltenen Eisen(III)-Oxidhydrate in 0,2 m Na_2SO_4-Lösung von pH = 6,0 bei Potentialen kleiner 0 mV_H reduzieren. Es ist anzunehmen, daß sich auf den Oxiden eine dünne, nur wenige Monolagen umfassende, reduzierte Randschicht ausbildet, in der Fe^{3+}-Ionen in Fe^{2+}-Ionen und O^{2-}- in OH^--Ionen umgewandelt sind. Im Fall des γ-FeOOH kann es zudem zu einer partiellen reduktiven Auflösung des Kristalls kommen, die Reaktionsprodukte Fe^{2+} und OH^- verbleiben ebenfalls in der hochporösen Korrosionsschicht als immobile, nicht ferromagnetische und röntgenamorphe Phase. Sie können adsorbiert oder als $Fe(OH)_2$ ausgefällt vorliegen. Eine Klärung der Struktur des Fe^{2+}-haltigen Produktes der ersten Reaktionsstufe gelang nicht.

Die Reduktion der Korrosionsschicht verläuft bis zu diesem Stadium reversibel, d.h. die gebildeten Fe^{2+}-Ionen lassen sich bei Potentialen reoxidieren, die nur geringfügig über dem Reduktionspotential liegen. Nach diesen Ergebnissen kann die Rostreduktion in Zeiten hoher Befeuchtung der Probe die Sauerstoffreduktion unter weiterer Korrosion des metallischen Eisens ersetzen.

Mit der partiellen Reduktion der Eisen(III)-Oxidhydrate ist eine Anreicherung von OH^- in den Poren der Korrosionsschicht verbunden, die zu einem Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Bei genügend negativen Potentialen wird über die Alkalisierung

Fe_3O_4 zur thermodynamisch stabilen Phase und es setzt eine Magnetitbildung aus zuvor gebildetem Fe^{2+} und verbliebenem γ-FeOOH ein. Die Strukturen der beteiligten Phasen legen nahe anzunehmen, daß während der Umwandlung die aus der reduzierten Randschicht in den Kristall diffundierenden Fe^{2+}-Ionen die Okteader- bzw. Tetraederlücken im kubisch-flächenzentrierten Sauerstoffteilgitter des γ-FeOOH belegen und gleichzeitig Protonen von einer OH^--Gruppe auf eine Nachbargruppe unter Abspaltung von H_2O übertragen werden, so daß ein hydratisierter Magnetit resultiert. Wird die Fe^{2+}-Konzentration im Elektrolyten erhöht, so ist eine erhebliche Beschleunigung der Bildung von Fe_3O_4 zu beobachten, da nun mehr Fe^{2+}-Ionen von außen in den γ-FeOOH-Kristall diffundieren können. Über eine Erniedrigung der Aktivität des Fe^{2+} durch Komplexierung der Fe^{2+}-Ionen mit o-Phenanthrolin kann die Magnetitbildung völlig unterdrückt werden, da sich nun die im ersten Reduktionsstadium gebildete reduzierte Randschicht schnell auflöst.

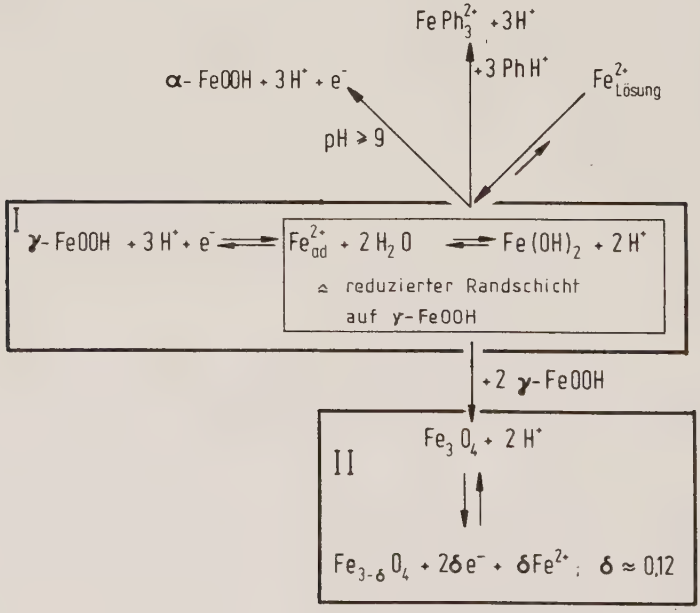


Abb. 40: Reaktionsschema der in dieser Arbeit untersuchten Phasenumwandlungen

Es kann an Hand der vorliegenden experimentellen Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden, daß die Fe_3O_4-Bildung auch über zwischenzeitlich gelöste Fe^{2+}-Ionen abläuft. In diesem Fall wären die Reaktionsgeschwindigkeiten der H^+-beschleunigten Auflösung des γ-FeOOH und der OH^--beschleunigten Bildung von Fe_3O_4 über den pH-Wert des Porenelektrolyten aneinander gekoppelt.

Mit der Bildung von Magnetit ändert sich das Oxidationsgeschehen. Eine reversible Reoxidation von Fe_3O_4 zu γ-FeOOH, wie sie von Evans postuliert wurde, konnte nicht beobachtet werden. Statt dessen ist eine partielle Oxidation des Fe_3O_4 unter Beibehaltung der magnetischen Eigenschaften zu $Fe_{3-\delta}O_4$ möglich.

Bei der Oxidation geht ein Teil δ des in Fe_3O_4 enthaltenen Fe^{2+} in den freien Elektrolyten, 2δ der Fe^{2+}-Ionen werden zu Fe^{3+} aufoxidiert. Für δ wurde ein Wert von 0,12 gefunden bei einem maximal möglichen Wert von $\delta = 0{,}33$ ($\triangleq \gamma$-Fe_2O_3). Es ist davon auszugehen, daß nicht Fe_3O_4 homogen zu $Fe_{2,88}O_4$ oxidiert wird, sondern daß sich auf dem Fe_3O_4-Kristall eine ca. 30 Å dicke oxidierte Randschicht ausbildet, in der die Stöchiometrie des γ-Fe_2O_3 nahezu erreicht ist.

Die Oxidation von Fe_3O_4 erfolgt bei Potentialen von 0 mV_H bis +200 mV_H und entspricht damit der Lage des bei der Passivierung des Eisens beobachteten Flade-Potentials bei pH = 6,0. Die Reaktion ist reversibel, d.h. bei einer Erniedrigung des Potentials wird Fe^{2+} aus dem Elektrolyten erneut in das γ-Fe_2O_3-Gitter unter Bildung von Fe_3O_4 eingebaut.

Anhang: Literaturverzeichnis

(1) K. Barton;
Schutz gegen atmosphärische Korrosion, Weinheim 1972

(2) H. Kaesche;
Die Korrosion der Metalle, S. 167 ff, Berlin 1972

(3) U.R. Evans;
Trans. Inst. Met. Finishing 37, 1 (1960)

(4) U.R. Evans;
Nature 206, 980 (1965)

(5) U.R. Evans, C.A.J. Taylor;
Corr. Sci. 12, 227 (1972)

(6) J.E. Hiller;
Werkstoffe und Korrosion 17, 943 (1966)

(7) P. Keller;
Werkstoffe und Korrosion 18, 865 (1967)

(8) P. Keller;
Werkstoffe und Korrosion 22, 32 (1971)

(9) H. Baum;
Dissertation Freiberg 1975

(10) T. Misawa, T. Kyumo, W. Suëtaka;
Corr. Sci. 11, 35 (1971)

(11) W. Meisel, B. Molñar;
Werkstoffe und Korrosion 30, 438 (1979)

(12) I. Suzuki, N. Masuko, Y. Hisamatsu ;
Corr. Sci. 19, 521 (1979)

(13) E. Kunze;
Neue Hütte 19, 295 (1974)

(14) P. Heiligenstaedt, K. Bohnenkamp;
Archiv für das Eisenhüttenwesen 47, 107 (1976)

(15) I. Matsushima, T. Ueno;
Corr. Sci. 11, 129 (1971)

(16) H. Okada, Y. Hosoi, K. Yukawa, H. Naito;
4. Int. Congress "Metallic Corrosion", Amsterdam 1969

(17) H. Okada, Y. Hosoi, H. Naito;
Corrosion - NACE 26, 429 (1970)

(18) H. Schwitter, H. Böhmi;
J. Electrochem. Soc. 127, 15 (1980)

(19) H. Schwarz;
Werkstoffe und Korrosion 23, 648 (1972)

(20) K. Bohnenkamp, H. Streckel;
Forschung Hohe Behörde für Kohle und Stahl
Abschlußbericht Nr. 6210-251070 B

(21) B. McEnaney, D.C. Smith;
Corr. Sci. 20, 873 (1980)

(22) R.Grauer;
Werkstoffe und Korrosion 32, 113 (1981)

(23) H.R. Oswald, R. Asper;
in: R.M.A. Lieth (Ed.): Preparation and Crystal Growth of
Materials with layered Structures, Dordrecht 1977

(24) J.D. Bernal, D.R. Dasgupta, A.L. Mackay;
Clay. Min.: Bull. 4, 15 (1959)

(25) M. Kiyama;
Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 1646 (1974)

(26) T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto, S.Shimodaira;
Corr. Sci. 14, 279 (1974)

(27) T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaira;
Corr. Sci. 14, 131 (1974)

(28) W. Feitknecht, H. Häni, V. Dvořák;
in: J.W. Mitchell (Ed.), Reactivity of Solids, New York 1969

(29) K.J. Gallagher, W. Feitknecht, U. Mannweiler;
Nature 217, 1118 (1968)

(30) G. Butler, J.G. Beynon;
Corr. Sci. 7, 385 (1967)

(31) G.W. van Oosterhout;
J. inorg. nucl. Chem. 29, 1235 (1967)

(32) E. Egger, W. Feitknecht;
Helv. Chim. Acta. 45, 2042 (1962)

(33) W. Feitknecht;
Z. Elektrochemie 63, 34 (1959)

(34) W. Feitknecht, G. Keller;
Z. anorg. allg. Chem. 262, 61 (1950)

(35) E. Deiss, G. Schikorr;
Z. anorg. Chemie 176, 32 (1928)

(36) M. Cohen, K. Hashimoto;
J. Electrochem. Soc. 121, 42 (1974)

(37) D.B. Gibbs, M. Cohen;
J. Electrochem. Soc. 119, 416 (1972)

(38) K. Hashimoto, M. Cohen;
J. Electrochem. Soc. 121, 37 (1974)

(39) J.L. Leibenguth, M. Cohen;
J. Electrochem. Soc. 119, 987 (1972)

(40) V. Markovac, M. Cohen;
J. Electrochem. Soc. 114, 674 (1967)

(41) V. Markovac, M. Cohen;
J. Electrochem. Soc. 114, 678 (1967)

(42) M. Nagayama, M. Cohen;
J. Electrochem. Soc. 110, 670 (1963)

(43) M. Nagayama, M. Cohen;
J. Electrochem. Soc. 109, 781 (1962)

(44) K. Ogura, K. Sato;
Electrochim. Acta 25, 857 (1980)

(45) K. Ogura, K. Sato;
Electrochim. Acta 25, 1277 (1980)

(46) M.M. Lohrengel, P.K. Richter, J.W. Schultze;
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 490 (1979)

(47) L. Formaro;
Corr. Sci. 19, 631 (1979)

(48) L. Formaro;
Corr. Sci. 20, 125 (1980)

(49) L. Öjefors;
J. Electrochem. Soc. 123, 1691 (1976)

(50) L. Öjefors;
Electrochim. Acta. 21, 263 (1976)

(51) L. Öjefors;
J. Electrochem. Soc. 123, 1139 (1976)

(52) F. Beck, K.-J. Euler;
Akkumulatoren, Seite 48 ff.

(53) B. Andersson, L. Öjefors;
J. Electrochem. Soc. 123, 824 (1976)

(54) H. Cnobloch, D. Gröppel, W. Nippe, F. Strum;
Chemie-Ingenieur-Technik 45, 203 (1973)

(55) Y. Gerenov, T. Tomov, S. Georgiev;
J. Appl. Electrochem. 5, 351 (1975)

(56) H. Lange, K. Mathieu;
Mitt. K.W.Inst. f. Eisenforschung 20, 239 (1938)

(57) Ch. Kittel;
Einführung in die Festkörperphysik, München 1976

(58) J.M.D. Coey;
Phys. Stat. Sol. (a) 11, 229 (1972)

(59) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Eisen (System-Nr. 59, Teil B) Verlag Chemie (1932), Seite 46

(60) W.M. Latimer;
Oxidation Potentials, New York 1952

(61) T. Misawa;
Corr. Sci. 13, 659 (1973)

(62) K. Vetter;
Electrochemical Kinetics, New York 1967, Seite 756

(63) Y.D. Chen, K. Santhanam, A.J. Bard;
J. Electrochem. Soc. 128, 1460 (1981)

(64) Handbook of Chemistry and Physics;
58th Ed., Cleveland 1978

(65) H. Ernst;
Erlangen, priv. Mitteilung

(66) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie:Eisen (System-Nr. 59; Teil D, Erg. Bd.2)
Verlag Chemie (1959), Seite 353 ff.

(67) C. Wagner;
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 1090 (1973)

(68) K.J. Vetter;
Elektrochemische Kinetik
Berlin 1961, Seite 633 ff.

(69) G. Hägg;
Z. physik. Chem. B29, 95 (1935)

(70) H. Kaesche;
Die Korrosion der Metalle
Berlin 1979, Seite 185, Abb. 97

(71) G. Herbsleb, H.J. Engell;
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 65, 881 (1961)

(72) K.E. Heusler;
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72, 1197 (1968)

(73) U. Stimming, J.W. Schultze;
Electrochimica Acta 24, 859 (1979)

(74) U. Stimming, J.W. Schultze;
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 80, 1297 (1976)

(75) J.W. Schultze, U. Stimming;
Z. Physik. Chem. N.F. 98, 285 (1975)

(76) K. Bohnenkamp;
priv. Mitteilung

(77) A.F. Wells;
Structural Inorganic Chemistry, Oxford 1975, Seite 526 ff.

Lebenslauf

Martin Stratmann

geb. am	20. April 1954
Eltern	Pfarrer Helmut Stratmann und Ruth Stratmann, geb. Herberg
Familienstand	verheiratet seit 22. Februar 1980 mit Lieselotte Stratmann, geb. Schubert
Ausbildung und Beruf	
1961-1965	Besuch der Volksschule in Enkirch/Mosel
1965-1973	Besuch des Staatlichen Neusprachlichen Gymnasiums in Traben-Trarbach
14.5.1973	Abitur
1973-1974	Ableistung des Wehrdienstes
WS 1974/75	Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
Okt. 1976	Vordiplom-Prüfung
Okt. 1978	Diplom-Prüfung
Nov. 1978 - Dez. 1979	Diplom-Arbeit bei Prof. Dr. H. Richtering; Thema: " Kernresonanz-Untersuchungen zur Diffusion von Anionen und atomaren Gitterfehlern in $SrCl_2$"
Seit 1.3.1980	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf unter der Betreuung von Prof. Dr. H.-J. Engell